Ausgegeben: 10. April 1949

BAND 111 DEZEMBER 1948 HEFT 3

UNIVERSITY OF HAWAII
LIBRARY
JUN 24 '49

KOLLOID ZEITSCHRIFT

ZEITSCHRIFT FÜR REINE UND ANGEWANDTE KOLLOIDWISSENSCHAFT

Organ für das Gesamtgebiet der wissenschaftlichen und technischen Kolloidchemie und Kolloidphysik

zur Zeit vereinigt mit den

KOLLOID-BEIHEFTEN

Herausgegeben von

PROF. DR. LOTHAR HOCK
MARBURG/LAHN

DOZ. DR. F. HORST MÜLLER
MARBURG/LAHN

INHALT

Ramsauer, R. (Oldenburg), Physikalische Probleme der Grenzschichtreibung Teil II: Energetische Betrachtungen zur Grenzschichtreibung (mit 3 Abb.) 145

Aus dem Institut für technische Chemie der Friedrich-Schiller-Universität Jena

Brintzinger, H. (Heidenheim-Brenz) und **B. Hesse** (Werningerode), Dialkylaminmethylole, Tetraalkylaminmethylendiamine und Alkyloxazolidine als Gelatinehärtungs- und Gerbmittel 156

Aus der Hauptversuchsanstalt für Landwirtschaft Weihenstephan, Techn. Hochschule München

Frömel, W. (Weihenstephan), Die Bodenkörperregel bei Huminsäuren aus Moorböden (mit 15 Abb.) 166

Elsaesser, V. (Dahlerhöh), Die mechanischen Vorgänge beim Spinnprozeß des Kupferkunstseide-Streckspinnverfahrens I. Teil (mit 5 Abb.) 174

Aus dem Forschungslaboratorium der Zellstoffabrik Waldhof, Wiesbaden-Kostheim

Münster, A. (Wiesbaden-Kostheim), Thermodynamik und Statistik hochmolekularer Lösungen II. Zusammenfassender Bericht 190

Joly, M. (Paris), Sammelbericht über franz. Arbeiten auf dem Gebiete der Kolloide zwischen 1940 und 1947 207

Bücherbesprechungen 216

Referate:

II. Film- und Fadenforschung 217
III. Kolloidforschung 217
VI. Biochemie und Medizin 218

Autoren-Register 218
Sach-Register 226

VERLAG DR. DIETRICH STEINKOPFF, FRANKFURT AM MAIN

Die nächsten Hefte der **„Kolloid-Zeitschrift“** werden u. a. folgende Arbeiten enthalten:

Auerbach, R. (Neumünster-Holst.), Die elektrische Leitfähigkeit fester Dispersoide.

v. Eichborn (Königstein), Theorie der kapillaren Flüssigkeitsformen und ihrer Randlinien seit 150 Jahren.

Elsaesser, V. (Dahlerhöh), Die mechanischen Vorgänge beim Spinnprozeß des Kupferkunstseide-Streckspinnverfahrens Teil II.

Jordan, P. (Hamburg), Die Molekülstruktur der Hämocyanine.

Kalauch, C. (Dresden), Chemisch-physikalische Vorgänge an Grenzflächen.

Lauer, K. (Alexandria), O. Wilde und O. Dobberstein, Zur Kenntnis des Lösungszustandes des Zelluloseexanthogenats in Viskosen

Lauer, K. (Alexandria), K. Mansch und B. Meske, Zur Kenntnis der Zellulosefasern. II. Mitteilung. Die elastischen Eigenschaften von Zellulosefasern.

Müller, F. H. (Marburg), Hochmolekulare Thixotropie.

Münster, A. (Wiesbaden-Kostheim), Über eine Ableitung der allgemeinen Gleichung für die Verdünnungsentropie der verdünnten athermischen Lösung.

Pfeiffer, H. (Bremen), Auflichtmikroskopische Messungen der Anisotrophie-Parameter zur quantitativen Erfassung der Dicke des Plasmalemmas roter Blutzellen.

Ramsauer, R. (Oldenburg), Physikalische Probleme der Grenzschichtreibung.
Teil III: Verschleiß und Grenzschichtreibung.

Reitstötter, J. (Berlin), Die derzeitigen Möglichkeiten für einen gewerblichen Rechtsschutz in Deutschland und für Deutsche im Ausland.

Sippel, A. (Freiburg i. Br.), Die Veränderungen von Reißfestigkeit und Polymerisationsgrad bei Kunstfasern durch Bestrahlung und der Zusammenhang dieser Erscheinungen mit dem molekularen Feinbau, insbesondere bei Zellulose (derivaten).

Späth, W. (Lustadt), Die Zähigkeit binärer Flüssigkeitsgemische.

Thiele, H. (Kiel), Die Doppelbrechung von Seifensolen.

Wagenknecht, Fr. (Wiggensbach/Allgäu), Über die elektrischen und magnetischen Eigenschaften von ferromagnetischem γ-Eisen (III)-oxyd im hochfrequenten Wechselfeld.

Wannow, H. A. (Wennigsen) und Fr. Thormann, Beitrag zur Bestimmung der Kettenlängenverteilung der Zellulose.

Weineck, E. (Magdeborn), Aggregation und Desaggregationsvorgänge beim Ultravirus.

Zahn, H. (Badenweiler), Zur Elektronenmikroskopie der Naturseide

Mitarbeiter-Bedingungen:

Manuskripte werden von den Herausgebern sowie vom Verlag entgegengenommen. Sie müssen leicht leserlich, einseitig und mit Schreibmaschine geschrieben sein.

Die Schriftleitung bittet um Verständnis dafür, daß bei allen für die Kolloid-Zeitschrift eingehenden Beiträgen besonders strenge Auswahl getroffen und besonderer Nachdruck auf größtmögliche Kürze gelegt werden muß. Abbildungen können nur Aufnahme finden, wenn gute reproduktionsfähige Vorlagen beigegeben werden. Ihre Zahl soll auf das unbedingt notwendige Maß beschränkt sein. Tabellen usw. können nur gebracht werden, wenn sie klar und übersichtlich gegliedert und geschrieben sind und wenn sie sich innerhalb des Satzspiegels unterbringen lassen. Werden Arbeitsergebnisse usw. durch Tabellen oder Abbildungen erläutert, so ist nach Tunlichkeit nur eine dieser Möglichkeiten anzuwenden. Knappe Zusammenfassung am Schlusse der Arbeiten ist nach wie vor notwendig. Die Verwendung von Kleindruck erhöht die Übersichtlichkeit und Lesbarkeit einer Arbeit. Das Wesentliche wird dabei durch die normale Textschrift hervorgehoben. In den Manuskripten sind deshalb die Teile, die mit Kleindruck gebracht werden sollen, zu kennzeichnen.

Literaturangaben sollen bei Zeitschriften nur Autorennamen, Bezeichnung der Zeitschrift, Bandzahl, Seite und Jahrgang, bei Büchern den Titel, Erscheinungsort und Jahreszahl enthalten. In jedem Falle wird der Eingang einer Arbeit sogleich bestätigt Über die Annahme eines Manuskriptes zur Veröffentlichung wird dem Autor weiterhin Mitteilung gemacht. Die Arbeiten gelangen im allgemeinen in der Reihenfolge des Eingangs zum Abdruck. — Autoren von Originalarbeiten erhalten bis zu 75 Sonderdrucke kostenlos, weitere Exemplare werden nur auf besonderen Wunsch und gegen Berechnung geliefert. — Der Verlag behält sich das ausschließliche Recht der Vervielfältigung und Verbreitung der in dieser Zeitschrift erscheinenden Originalarbeiten während der gesetzlichen Frist vor. — Originalbeiträge, redaktionelle Mitteilungen, Bücherbesprechungen sind an Herrn **Professor Dr. Lothar Hock, (16) Krofdorf bei Gießen** oder **Doz. Dr. F. Horst Müller, Weilburg/Lahn, Limburger Str. 12,** einzusenden.

Geschäftliche Bedingungen:

Die Kolloid-Zeitschrift erscheint monatlich mit einem Heft im Umfang von durchschnittlich 5 Druckbogen, 3 Hefte bilden einen Band. Preis des Bandes DM 24,—. Im Jahr erscheinen möglichst 4 Bände. Die Mitglieder der Kolloid-Gesellschaft erhalten die Kolloid-Zeitschrift zum Vorzugspreis mit 20 Prozent Ermäßigung. Die Zeitschrift ist durch alle Buchhandlungen des In- und Auslandes sowie direkt durch den Verlag zu beziehen. — Alle geschäftlichen Mitteilungen wegen Abonnement usw. werden an den **Verlag Dr. Dietrich Steinkopff, Frankfurt a. M.-Griesheim,** Einbaumstraße 2, Fernruf 72001, erbeten. Ebenso wird gebeten, Bücher zur Besprechung an den Verlag einzusenden. Schriftverkehr betreffend Anzeigen ist direkt mit der **Anzeigenverwaltung Otto Specht, Frankfurt a. M.-Eschersheim,** Häberlinstraße 45, Fernruf 24064 (Postscheck Frankfurt a. M. 58183) zu führen.

Zahlungen für den Verlag Dr. Dietrich Steinkopff, Frankfurt a. M., können auf nachstehende Konten geleistet werden: Postscheckkonto Frankfurt/M. Nr. 95697 oder Hessische Bank Frankfurt a. M. Nr. II 49829 oder Nassauische Landesbank Höchst-Griesheim Nr. 107879. — Bezieher aus der Ostzone richten ihre Zahlungen an **Verlag Theodor Steinkopff, Dresden-A 53,** Loschwitzer Str. 32 Postscheck Dresden 17417

Abkürzung des Titels dieser Zeitschrift für Literaturnachweise: Kolloid-Z.

Verlag Dr. Dietrich Steinkopff, Frankfurt a. M. — Lizenz Nr. US-W-2040 — Herausgeber: Professor Dr. Lothar Hock, Marburg/Lahn und Doz. Dr. F. H. Müller, Marburg/Lahn — Auflage 1400 — Erscheinungsweise: monatlich einmal — Preis pro Band DM 24.— Printed in Germany.

KOLLOID-ZEITSCHRIFT
zur Zeit vereinigt mit den **Kolloid-Beiheften**
Band 111 Dezember 1948 Heft 3

Physikalische Probleme der Grenzschichtreibung
Teil II: Energetische Betrachtungen zur Grenzschichtreibung

Von Rembert Ramsauer (Oldenburg)

Mit 3 Abbildungen

(Eingegangen am 20. Mai 1948)

In der bisherigen Betrachtung wurde die Reibung stillschweigend als Kraft behandelt. Als solche ist sie indeß nur bei der Haftreibung unmittelbar deutlich faßbar. In den meisten Fällen der Gleitreibung ist das, was man mit dem allgemeinen Begriff des Reibungswiderstandes bezeichnet, quantitativ zugänglich nur als Arbeitsverlust, aus dem die zugehörige Reibungskraft dann abgeleitet wird. Es braucht wohl nicht ausdrücklich betont zu werden, daß ein Streit darüber, ob die „Reibung" physikalisch eine Kraft oder ein Energieverlust sei, müßig ist, weil beide Betrachtungen gleichberechtigt sind, und die Wahl zwischen beiden eine reine Zweckmäßigkeitsfrage ist.[1]) Für jede formale Behandlung des Reibungsproblems erscheint der Ansatz der Reibung als Kraft günstiger, aber wenn man eine mehr wesensmäßige Ergründung erstrebt, wird die energetische Behandlung des Problems nahegelegt.

Die Frage nach dem Verbleib des Reibungsverlustes, die den auf Verminderung des Energieverbrauches bedachten Techniker ebenso angeht wie den die phänomenologische Entwirrung erstrebenden Forscher, ist in diesem Sinne gleichberechtigt mit der Frage, mit welchen Kräften die Reibungskraft im Gleichgewicht stehe, — aber es zeigt sich, daß die energetische Fragestellung den Vorzug größerer physikalischer Übersichtlichkeit bietet. Die bisher allerdings zum Energieproblem in der Literatur gern gegebenen Erklärungen, sind, wie die Angabe, daß die Reibung in Wärme verwandelt werde, zu summarisch und überdies ungenau, oder bleiben, wie die Auffassung, die Reibungsarbeit entspreche der Trennungsarbeit beim Verschleiß oder der Arbeitsleistung wie bei einem über ein holpriges Pflaster fahrender Wagen, viel zu eng und führen bei der Vielschichtigkeit des Phänomens schnell in eine Sackgasse. Indem wir aber aus der rechnerischen Behandlung der Reibungscharakteristik auf den Verformungsvorgang hingewiesen sind, glauben wir einen Weg gefunden zu haben, der die Entwirrung der vielfältigen Überschneidungen beim Reibungsvorgang ermöglicht und die Frage nach dem Verbleib des Reibungsverlustes in ein klareres Licht rückt.

Gemäß der Auffassung, daß die Reibung der tragenden Berührungsfläche proportional ist, muß der Energieverzehr beim Reibungsvorgang auf diese tragenden Oberflächenteile lokalisiert werden.[2]) Die Arbeit, die hier geleistet wird, ist, allgemein gesprochen, die Verschiebung von Molekülen gegeneinander. Es kann dabei unterschieden werden zwischen einem inneren Arbeitsanteil, der Bewegung von Molekülen im gleichen Medium gegeneinander, und einem äußeren Arbeitsanteil, der Bewegung der Moleküle eines Mediums durch das Kraftfeld des anderen in ihrer Berührungsfläche. Ueber die Art der inneren Arbeit gibt die Deutung der fallenden Reibungscharakteristik Aufschluß: sie ist die Arbeit zur elastischen und plastischen Deformation der Oberflächenrauhigkeiten, ein Prozeß, der, wie das Auftreten von Verschleiß zeigt, bis zur Zerstörung des Materialzusammenhaltes führen kann. Sie setzt sich demnach zusammen erstens aus dem Energieverlust bei der elastischen Verformung E_{el} und zweitens aus dem Energieverlust E_{pl} bei der plastischen Verformung einschließlich der Energie, die bei der Lostrennung der Verschleißteile gebraucht wird.

Die äußere Arbeit ist derjenige Energiebetrag E_s, der notwendig ist, um die Moleküle in der tatsächlichen Gleitfläche der reibenden Körper gegeneinander zu bewegen; sie ist also die Arbeit, die in der Gleitrichtung gegen die molekularen Anziehungskräfte in der tatsächlichen Berührungsfläche zu leisten ist. Der Vorgang, der hier stattfindet, entspricht molekularphysikalisch dem Gleiten von Gitterflächen bei einer Scherbeanspruchung von Kristallen; die äußere Arbeit überwindet also die Scherfestigkeit in der tatsächlichen Berührungsfläche der reibenden Körper.

Der gesamte Reibungsverlust E_R kann demnach aus drei Teilbeträgen zusammengesetzt gedacht werden:

$$E_R = E_{el} + E_{pl} + E_s \qquad (1)$$

Für bestimmte Betrachtungen können die Verformungsbeträge E_{el} und E_{pl} zur Gesamtverformungsenergie E_V zusammengefaßt werden. Die Formel (1) vereinfacht sich dann entsprechend und nimmt eine Gestalt an, die einer von Bowden und Tabor[3]) gebrauchten Gleichung ähnelt. Für eine feinere Analyse erscheint es jedoch zweckmäßig, die elastische Verformung von der plastischen grundsätzlich zu trennen. Es ist dabei allerdings zu beachten, daß jeder plastischen Verformung die elastische Deformation des Oberflächenelementes bis zur jeweiligen Elastizitätsgrenze — die nicht unbedingt die makroskopische Elastizitätsgrenze zu sein braucht — vorausgegangen ist. Molekularphysikalisch liegt bei der elastischen Deformation ein prinzipiell anderes stoffliches Verhalten vor als bei der plastischen Verformung. Das schließt nicht aus, daß unter bestimmten Reibungsbedingungen oder bei bestimmten Materialien E_e praktisch bedeutungslos ist. — Daß andererseits in Gl. (1) die Trennungsarbeit beim Verschleiß mit der plastischen Verformungsarbeit zusammengefaßt erscheint, rechtfertigt sich aus der berechtigten Annahme, daß die Arbeit zur Oberflächenvergrößerung in erheblichem Maße eine sekundäre Umsetzung der primär auftretenden Verformungsspannungen darstellt, der Bruchvorgang also auf das Engste mit der plastischen Verformung zusammenhängt.

Der Gewinn, der mit dieser Aufgliederung der Reibungsarbeit nach Gl. (1) erzielt wird, besteht nun nicht in der Möglichkeit einer quantitativen Berechnung der verbrauchten Energie aus den drei Summanden, sondern nur darin, daß jetzt Aussicht besteht, die Beeinflußbarkeit der Reibung durch die verschiedenen Zustandsbedingungen und Arbeitsgrößen näher zu erfassen. Die Gl. (1) erlaubt den Versuch, die Aenderung eines jeden der drei Teilbeträge bei einer Variation der Arbeitsbedingungen eines Reibungsaggregats zu prüfen. Die nachfolgend unternommene Erörterung soll dabei, wie die Behandlung der fallenden Reibungscharakteristik, im wesentlichen auf metallische Gleitkörper beschränkt bleiben.

Was zunächst die Größe E_s zur Überwindung der Scherfestigkeit angeht, so kann sie in bestimmten Fällen erhebliche Werte annehmen und entscheidend für die Gesamtgröße E_R werden. Solche Fälle, z. B. Blei auf Glas, vor allem aber Metalle im Vakuum, wo der Reibungsbeiwert erheblich über 1 liegt,[4]) stellen meist experimentell geschaffene Ausnahmefälle dar, die jedoch besonders geeignet sind, den Zusammenhang zwischen den Reibungserscheinungen und der Scherfestigkeit deutlich werden zu lassen. Durch keine Adsorptionsschicht geschützt, nähern sich die Metallatome der tragenden Teilflächen im Vakuum auf die Nähe des Gitterabstandes, so daß bei tangentialer Beanspruchung genau wie in den Gitterebenen von Kristallen molekulare bzw. atomare Anziehungskräfte erheblicher Größe überwunden werden müssen.

Die reibungsvermindernde Wirkung eines Schmiermittels beruht nun in erster Linie darauf, daß die Scherfestigkeit in den Berührungsflächen durch das Schmiermittel beträchtlich herabgesetzt wird. Es muß als unbedingtes Verdienst der molekularphysikalischen Forschung angesehen werden,[5]) dem Verständnis der Grenzschichtreibung ganz neue Wege eröffnet zu haben, indem sie ein Vorstellungsbild der Schmierwirkung gab, das heute grundsätzlich als allgemein anerkannt gelten kann. Es darf jedoch nicht verkannt werden, daß die gegebene modellmäßige Vorstellung von der Möglichkeit einer quantativen Verknüpfung der Reibung mit den Schmiermitteleigenschaften noch weit entfernt ist.

Obwohl das Schmierungsproblem nur eine Teilfrage der gesamten Reibungsforschung darstellt, zeigt sich auch hier schon ein vielschichtiges Zusammenwirken verschiedener Faktoren, zu deren Entwirrung uns eine morphologische Betrachtung unerläßlich erscheint. Denn nur die Kenntnis der Anordnung der Flüssigkeitsmoleküle im Schmierspalt, die Flüssigkeitsstruktur, führt zur gewinnbringenden Einsicht über die Festigkeitsverhältnisse im Schmierspalt. Wir beschränken uns dabei auf die reine Scherfestigkeit im Flüssigkeitsspalt, entsprechend der nur tangentialen Beanspruchung bei der Gleitreibung. Für das Problem der Rollreibung, bei der die Zerreißbeanspruchung auch in der Normalen zur Berührungsfläche stattfindet, können die durchzuführenden Betrachtungen keineswegs vorbehaltlos angewandt werden.

Als Grenzfälle der Ordnungsmöglichkeit der Moleküle im Schmierspalt müssen der Zustand einer wirren Verfilzung der Moleküle einerseits und ihre fast gitterartige Ausrichtung in Schichten andererseits angesehen werden. Die Scherfestigkeit im Schmierfilm wird im ersten Fall größer sein, da entweder Hauptvalenzen getrennt werden müssen, oder aber eine größere „Spaltebene" entstehen muß, im zweiten Fall jedoch sind durch den Ordnungszustand bevorzugte Gleitebenen gegeben, deren Festigkeit mit den molekularen Kräften zwischen den Schichten variiert. Ganz allgemein führt eine solche Ueberlegung über den Zusammenhang von Scherfestigkeit und Ordnungszustand zu dem Schluß, daß mindestens im Bereich des 1- und 2-Dimensionalen die Festigkeit mit abnehmender Ordnung zunimmt[6]).

Die tatsächliche Ordnung der Moleküle im Schmierspalt ist abhängig von einer ganzen Reihe, in ihren Wirkungen heute kaum schon vollständig zu übersehenden Faktoren, von den Eigenschaften der Flüssigkeiten, der Größe und Gestalt der Moleküle, den wirkenden zwischenmolekularen Kräften, dem Solvatationsgrad usw., aber auch von den äußeren Zustandsgrößen des Reibungsaggregates. Diese Vielfalt gewinnt aber an Uebersichtlichkeit, wenn man die wirkenden Faktoren nach ihrer Ordnungsrichtung zusammenfaßt. Es ergeben sich dann drei Hauptgruppen der Molekülorientierung:

1. Die Grenzflächenorientierung

Eine Ausrichtung der Moleküle an den Berührungsflächen infolge der Wechselwirkung zwischen den freien Grenzflächenkräften und den zwischenmolekularen Kräften[7]) der Schmiermittelmoleküle. Die meist sehr starken Wirkungen der Grenzflächenkräfte führen zunächst in bekannter Weise zur Entstehung einer Adsorptionsschicht, die sich durch besondere Haftfestigkeit an der Grenzfläche auszeichnet und zu einer möglichst dichten, von der Gestalt der Moleküle abhängigen Besetzung der Grenzfläche führt. Langgestreckte Moleküle, wie sie als Schmiermittel vornehmlich in Frage kommen, richten sich in den meisten Fällen mit der Längsachse senkrecht zur Grenzfläche aus. Ueber dieser Adsorptionsschicht bilden sich je nach der Stärke der von ihr ausgehenden zwischenmolekularen Kräfte weitere Ordnungsschichten, so daß ein quasikristalliner Zustand mit bevorzugten Gleitebenen parallel zu Grenzfläche entstehen kann[8]).

2. Die Flüssigkeitsnahordnung,

das Bestreben der Flüssigkeit zur Ausbildung der ihr eigenen Nahordnung unter dem Einfluß der Assoziationskräfte. Zwar kann diese Nahordnung durchaus zu regelmäßigen Molekülgruppierungen führen, aber gegenüber der Molekülordnung an der Grenzfläche hat sie den Charakter einer Unordnung[9]). Die Flüssigkeitsnahordnung wird mit wachsendem Abstand von der Grenzfläche immer ausgeprägter werden. Gleichsinnig störend im Sinne der Unordnung wirkt eine Temperaturerhöhung im Schmierspalt.

3. Die Strömungsorientierung

Steht nun, wie im Falle der Gleitreibung, die Flüssigkeit unter dem Einfluß einer äußeren tangential zur Grenzfläche wirkenden Kraft, so kann als weitere Ordnungswirkung eine Strömungsausrichtung der Moleküle möglich sein[10]). Vor allem langgestreckte Moleküle erstreben eine Ausrichtung der Achsen parallel zur Strömungsrichtung und stören dadurch sowohl die Flüssigkeitsnahordnung als auch die Ordnungswirkung der Grenzflächenkräfte.

Die tatsächliche Flüssigkeitsordnung ist also abhängig von drei[11]) jeweils sich gegenseitig störenden Ausrichtungsbestreben der Moleküle. Welche der Richtungen bestimmend wird, hängt nicht nur von der Gestalt der Moleküle, d. h. vom Schmiermittel, sondern auch vom gleitenden Material und von den Zustandsbedingungen im Schmierspalt ab. Die Strömungsordnung wird um so ausgeprägter sein, je größer die Gleitgeschwindigkeit ist, und der Einfluß der Flüssigkeitsnahordnung wächst mit wachsender Temperatur.

Wie nun das Wechselspiel der verschiedenen Ordnungsrichtungen jeweils ausfällt, können wir heute im einzelnen noch nicht sagen; entscheidend für günstige Grenzschichtreibung ist aber auf jeden Fall die Ordnungswirkung der Grenzflächenkräfte. Wenn sich nämlich unter dem Einfluß der zwischenmolekularen Kräfte zwischen Grenzfläche und Flüssigkeit eine Adsorptionsschicht bildet, so ist damit nicht nur eine die Festigkeit der Festkörper erreichende Bindung der Flüssigkeit an der Grenzfläche gegeben[12]); gleichzeitig bildet sich zwischen dieser monomolekularen Schicht und den übrigen Flüssigkeitsmolekülen eine Gleitebene, und zwar auch dann, wenn die unmittelbar folgenden Molekülschichten in der flüssigkeitseigenen Nahordnung verharren. Die Güte dieser Gleitebene wird von der strukturellen Homogenität der Adsorptionsschicht abhängen. Besteht der Adsorptionsfilm aus Molekülen verschiedener Gestalt und Länge, so wird die Scherfestigkeit größer sein als bei einer aus völlig homogenen Molekülen aufgebauten Schicht. Wir verstehen aus dieser Ueberlegung, was bereits bei früheren experimentellen Arbeiten festgestellt werden konnte[13]): das Vorhandensein einer Adsorptionsschicht ist die notwendige, aber nicht hinreichende Voraussetzung für günstige Grenzschichtreibung, und wir können ergänzen, daß die Reibung um so niedriger sein wird, je homogener die Adsorptionsschicht und je kleiner die zwischenmolekularen Kräfte in der Gleitebene über der Adsorptionsschicht sind. Es rechtfertigt sich nun auch, nicht von Grenzflächenreibung, sondern von Grenzschichtreibung zu sprechen, da der Gleitvorgang nicht in der Grenzfläche, sondern in der sich darüber aufbauenden Molekülordnung lokalisiert ist. Schließlich wird nun auch verständlich, daß ein anderer direkter Zusammenhang zwischen den Kräften zwischen Flüssigkeit und Grenzfläche wie Haftarbeit, Grenzflächenspannung usw. und der Größe der Grenzschichtreibung nicht zu erwarten ist, als der, daß diese Kräfte nur ausreichend zur Herstellung einer günstigen Adsorptionsschicht sein müssen. Dieser Zusammenhang ist hinreichend bestätigt durch

die Untersuchungen über die Reibungsaktivität[14]). Ein grenzflächenaktiver Zusatz eines Zweistoffgemisches erweist sich auch als reibungsaktiv, d. h. er zeigt eine auffallende Wirkung auf die Größe der Grenzschichtreibung. Ueber die Richtung der Wirkung sagt der Begriff „Reibungsaktivität" zunächst nichts aus. Die Grenzflächenaktivität, die dann vorliegt, wenn ein Stoff eine größere Affinität zur Grenzfläche hat als ein anderer und wenn er demzufolge in der Adsorptionsschicht stärker vertreten ist, als es seiner mittleren Konzentration entspricht, bedeutet auf jeden Fall Herabsetzung der Grenzflächenspannung und Verkleinerung der freien Grenzflächenenergie. Ob der Reibungsbeiwert infolge größerer Grenzflächenaffinität aber eine Erniedrigung oder eine Vergrößerung erfährt, hängt ganz davon ab, wie die grenzflächenaktiven Moleküle die Struktur der Gleitflächen im Schmierspalt beeinflussen.

Daß die Scherfestigkeit außer von der strukturellen Homogenität der Molekülschicht von den zwischenmolekularen Kräften in der Gleitebene abhängt, bedeutet eine weitere Differenzierung der Zusammenhänge. Es wäre immerhin möglich, daß sich daraus die Unterschiede der Reibungsbeiwerte von in ihrem Adsorptionsverhalten ziemlich gleichartigen Stoffen wie z. B. Zyklohexan ($\mu = 0{,}121$) und Benzol ($\mu = 0{,}124$) erklären lassen, — vielleicht aber sind umgekehrt auch gerade geringe Verschiedenheiten der Besetzungsart und Besetzungsdichte der Grund dieser Differenz.

Die Zusammenhänge zwischen Scherfestigkeit, Adsorption und Ordnungszustand der Moleküle in der Grenzschicht können noch deutlicher gemacht werden, wenn man sich den Fall denkt, daß, statt geringer Scherfestigkeit, wie bei der Grenzschichtreibung, eine möglichst große Scherfestigkeit in einem Flüssigkeitsspalt erstrebt wird. Dieser Fall liegt praktisch bei der Leimung und Klebung vor.[15]) Die molekularphysikalischen Gegebenheiten sind die gleichen, nur die erstrebten technischen Ziele sind entgegengesetzt. Auch bei der Leimung wird die Adsorptionsschicht, die eine Haftung zwischen Festkörper und Klebflüssigkeit vermittelt, notwendige, aber nicht hinreichende Voraussetzung. Die dadurch bedingte Ordnungswirkung und die Entstehung von Gleitebenen ist jetzt nur durchaus unerwünscht und bedeutet eine Gefährdung der Klebung; tatsächlich ist experimentell erwiesen, daß der Klebbruch häufig in der Grenzschicht unter Hinterlassung eines wahrscheinlich monomolekularen Filmes auf der Grenzfläche erfolgt.[16]) Wir sprechen in diesem Fall von Grenzschichtklebung. Zur Erzielung günstiger Klebfestigkeit ist darum größtmögliche, u. U. absichtlich hervorgerufene Inhomogenität der Grenzschicht bei starken zwischenmolekularen Kraftwirkungen erforderlich. —

Die hier angestellten Erwägungen über die Ordnungswirkung der Adsorptionsschicht gestatten zwanglos eine befriedigende Deutung zahlreicher experimenteller Untersuchungen. Der am besten zu überblickende Fall einer Schmierschicht besteht aus zwei monomolekularen Adsorptionsfilmen, dem sogenannten Epilamen. Wenn die Flüssigkeit als homogene Adsorptionsschicht an der Grenzfläche haftet, so entsteht zwischen diesen beiden Schichten eine Gleitebene, in der die zwischenmolekularen Kräfte erheblich geringer als zwischen den metallischen blanken oder auch oxydierten Grenzflächen sind. So ist es zu erklären, daß monomolekulare Schmierfilme bereits eine Reibungsverminderung zeigen, die durch Vervielfachung der Schicht und Zugabe weiterer Flüssigkeit kaum erheblich gebessert wird[17]). Es wäre aber darüber hinaus zu untersuchen, wie sich die Epilamen-Reibung bei Adsorptionsschichten aus Molekülen verschiedener Größe und Gestalt verhält. Es ist zu vermuten, daß sich, da die Gleitebenen weniger günstig sind, etwas höhere Reibungswerte ergeben.

Was indes die praktische Bedeutung der Epilamen-Reibung angeht, so muß es heute zunächst noch als ungeklärt gelten, in welchem Umfange sie technisch auftritt. Es ist sehr wohl die Meinung zu erwägen, daß wir es in den tragenden Flächenteilen stets mit solchen monomolekularen Schichten zu tun haben. Zufriedenstellende Messungen minimaler Schichtdicken liegen bisher nicht vor, und es muß, zumal nach den Versuchen von Heidebroek[18]) durch die noch bei Schmierspalten relativer Dicke Grenzflächeneinflüsse nachgewiesen wurden, die Annahme als gleichberechtigt gelten, daß die Schmierschichtdicke in Fällen technischer Grenzschichtreibung ein Vielfaches einer Moleküllänge beträgt. Aber auch in diesem Fall verursacht die Ausbildung der Adsorptionsschichten die Entstehung von Gleitebenen, die den Reibungsbeiwert auf den für geschmierte Grenzschichtreibung typischen Wert von 0,1 bis 0,2 herabsetzen.

Sind die Haftkräfte zwischen Grenzfläche und Flüssigkeit aber gering, wie im Falle einer dipollosen Flüssigkeit an Glas, wo kaum Polkräfte zu Wirkung kommen, so dominiert die Flüssigkeitsnahordnung über die Grenzflächenordnung, und es ergeben sich auffallend hohe Reibungsbeiwerte[19]). Zyklohexan: 0,76; Benzol: 0,80; Tetrachlorkohlenstoff: 0,80; Pentan: 0,77; Hexan: 0,77; Heptan: 0,85.

Auch andere früher veröffentlichte Messungen[19]) können auf Grund der hier angestellten Ueberlegungen eine vertiefte Diskussion erfahren. Während dipollose Flüssigkeiten keine ausgeprägte Adsorptionsschicht

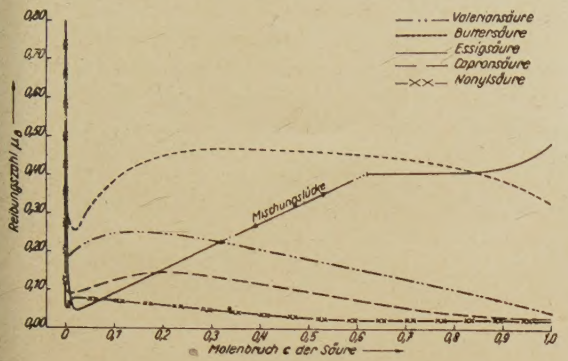


Abb. 1 Reibungszahlen von Gemischen von n-Fettsäuren mit Zyklohexan an Glas

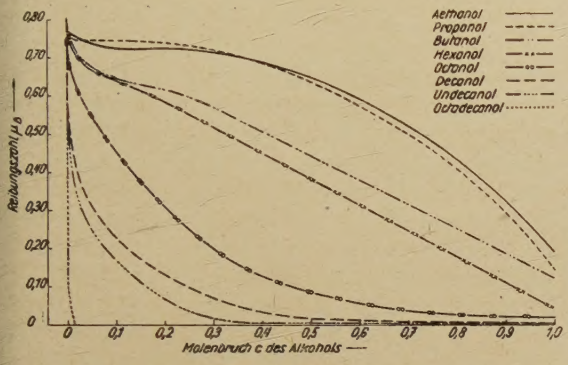


Abb. 2 Reibungszahlen von Gemischen von primären Alkoholen mit Zyklohexan an Glas

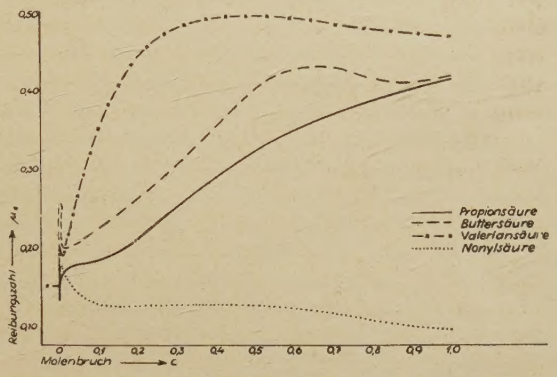


Abb. 3 Reibungszahlen von Gemischen von n-Fettsäuren mit Zyklohexan an Messing

und Gleitebene an Glas zeigen, genügt bereits eine kleinste Menge einer Dipolflüssigkeit, um die notwendigen Gleitebenen entstehen zu lassen. Die Konzentrationsabhängigkeit der Reibungsbeiwerte von Fettsäure in Zyklohexan an Glas (Abb. 1) lassen dies deutlich erkennen. Die Wirkung eines Zusatzes ist um so ausgeprägter, je ungestörter sich eine homogene Adsorptionsschicht bilden kann, d. h., je weniger die zugesetzten Moleküle selbst zu Assoziation und Solvatation neigen. Das Streben der Flüssigkeitsmoleküle nach einer Nahordnung erweist sich also auch hier als die stärkste Störung für die Ordnungswirkung der Grenzflächenkräfte. Dementsprechend ist die reibungsvermindernde Wirkung von Fettsäure viel ausgeprägter als die von Alkoholen (Abb. 2).

An Glas wird infolge der vorherrschenden Wirkung der Polkräfte der Unterschied zwischen polaren und unpolaren Molekülen besonders eindrucksvoll. Bei metallischen Grenzflächen sind jedoch auch die unpolaren Moleküle durch die Dispersionskräfte so stark adsorbiert, daß gute Gleitebenen entstehen. Beispielsweise ergeben sich trotz erheblicher Unterschiede der gegen Quecksilber gemessenen Grenzflächenspannung für einige unpolare Moleküle folgende ziemlich gleichen Werte: Pentan 0,125; Hexan $1{,}12_0$; Cetan $0{,}10_5$; Benzol 0,124; Zyklohexan 0,121; Tetrachlorkohlenstoff 0,155. Bei den normalen Alkoholen dagegen findet infolge von Assoziation eine so starke Störung der Gleitebenen statt, daß die Werte für μ wesentlich höher liegen: Methanol 0,27; Aethanol $0{,}20_5$; n-Propanol $0{,}16_5$; n-Butanol $0{,}16_0$. Die Dipolmoleküle sind in diesem Falle also ungünstiger für die Reibung als die unpolaren Moleküle und erst bei größerer Kettenlänge wird infolge Zurücktretens der Assoziation dieser Unterschied verwischt.

Ist die Bedeutung der Flüssigkeitsordnung im Schmierspalt für die Grenzschichtreibung erst einmal erkannt, so wird auch verständlich, daß ein grenzflächenaktiver Zusatz unter bestimmten Bedingungen den Reibungsbeiwert auch erhöhen kann. Setzt man bei metallischen Grenzflächen einer dipollosen Flüssigkeit eine Dipol-Flüssigkeit, z. B. Fettsäuren zu (Abb. 3), die zweifellos eine größere Grenzflächenaffinität besitzen als die unpolaren Moleküle, so zeigt sich zunächst bei kleinen Konzentrationen doch eine Reibungserhöhung. In der Adsorptionsschicht werden nämlich bei kleinen Konzentrationen neben den Dipolen auch die unpolaren Moleküle festgehalten, und die Gleitebene über der Adsorptionsschicht wird infolge der verschiedenen Länge der Moleküle inhomogen. Erst mit wachsender Konzentration, wenn alle dipollosen Moleküle aus der Grenzfläche verdrängt sind, kann die Reibung wieder absinken.

Die Bedingungen für die reibungsvermindernde Wirkung grenzflächenaktiver Zusätze zu einem Schmiermittel lassen sich damit für metallische Grenzflächen klarer abgrenzen. Entscheidend für die Beeinflussung der Reibung ist einzig die Wirkung der selek-

tiven Adsorption auf die Flüssigkeitsordnung und die strukturelle Homogenität der Gleitebenen. Der Ordnungszustand ist aber keineswegs durch bestimmte Molekülgruppen, etwa entständige Dipole, eindeutig festgelegt. Der Begriff des polaren Moleküls darf in der Physik der Reibung und Schmierung nicht so verstanden werden, als ob polare Gruppen in jedem Fall aktiv im Sinne einer Reibungsverminderung seien. Innerhalb verwandter Molekülarten allerdings gilt in der Regel, daß die Reibung mit steigender Grenzflächenaktivität meist sinkt. In homologen Reihen fällt die Reibung dementsprechend im allgemeinen mit wachsender Kettenlänge. Ob dabei allerdings die Stärke der Haftfestigkeit des Moleküls an der Grenzfläche von ausschlaggebender Bedeutung ist, bleibt fraglich; viel bedeutsamer erscheinen gewisse Voraussetzungen im Bau der Moleküle, damit sie möglichst senkrecht und in möglichst dichter Besetzung an der Grenzfläche adsorbiert werden können. Daraus ergibt sich als Richtlinie für die Schmiertechnik, daß hochmolekulare langgestreckte Moleküle, die bei hinreichender Adsorption an der Grenzfläche geringe Assoziationsneigung zeigen, in der Regel günstige Reibungsverhältnisse an Metall bieten.

Die Wirkung eines Zusatzes im Schmiermittelgemisch hängt in der gleichen Weise von der gesamten Morphologie des Moleküls, von der Wechselwirkung zwischen Molekülen der eigenen Art (Assoziation) und mit Molekülen des Mischungspartners (Solvatation) und schließlich in erheblichem Maße vom Konzentrationsgrad des aktiven Zusatzes ab. Unter Umständen zeigen Zusätze bei kleinsten Konzentrationen ganz andere Einflüsse als bei mittleren Mischungsverhältnissen. Es kommt also stets darauf an, auch die optimale Wirkung eines Zusatzes zu finden. Dies ist in vielen Fällen, aber keineswegs immer, eine Konzentration, die gerade ausreicht zur vollständigen Besetzung der Grenzflächen mit den Molekülen des aktiven Zusatzes.

Wenn nun auch eine starke Grenzflächenaffinität keineswegs unbedingt Reibungsverminderung bedeutet, so gilt aber doch umgekehrt, daß ein reibungsvermindernder Zusatz auf jeden Fall grenzflächenaktiv ist. Dies folgt nicht nur aus den hier entwickelten Vorstellungen über den Zusammenhang zwischen Adsorptionsschicht, Gleitordnung und Reibungswiderstand, sondern ist auch durch zahlreiche vergleichende Messungen der Reibungsbeiwerte und der Grenzflächenspannung gegen Quecksilber an Zweistoffgemischen bestätigt. Dieser Schluß von der Reibungsverminderung auf die Grenzflächenaffinität wird sich als prinzipiell wichtig erweisen für den später zu klärenden Zusammenhang zwischen Verschleiß und Reibung bei der geschmierten Grenzschichtreibung. Außerdem bietet er einen methodisch wertvollen Weg, um die Grenzflächenaktivität eines Mischungspartners gegen beliebige Festkörper qualitativ zu prüfen, was sich als wichtig erweist zum Beispiel für praktische Fragen der Leimung oder für die Frage des Verhaltens von Flüssigkeiten gegen Kunststoffe.

Die näheren Zusammenhänge zwischen chemischer Konstitution, Adsorption und Flüssigkeitsordnung bedürfen im übrigen noch einer sehr zu vertiefenden Untersuchung. Es erweist sich als notwendig, Wege zu suchen, die es ermöglichen, die allgemeinen und besonders die mechanischen Eigenschaften adsorbierter Moleküle und von Molekülschichten eingehender zu untersuchen. Eine methodische Möglichkeit dazu bietet die Messung der Abhängigkeit der Grenzschichtreibung von der Konzentration bei Zweistoffgemischen[13]), wobei allerdings stärker als bisher auf die Schwankungen und Teilminima gerade bei kleinsten Konzentrationen zu achten ist. Diese Messungen müssen ergänzt werden durch weitergeführte Untersuchungen über die Adsorption, insbesondere durch die Bestimmung der Besetzungszahlen und ihren Zusammenhang einerseits mit den Grenzflächenkräften, andererseits mit der Molekülstruktur. Sehr erfolgversprechend erscheint zur Klärung der Zusammenhänge schließlich ein in russischen Laboratorien entwickeltes Verfahren zur Messung der kritischen Spannung der Wegschiebung dünner Flüssigkeitsschichten,[20]) wo ohne eine Belastung in der Normalen die Scherfestigkeit in der Flüssigkeitsschicht experimentell isoliert wird und sich bei der Messung als eine ziemlich gut reproduzierbare Größe erweist. Von einer Anwendung dieser Methode bei chemisch reinen Stoffen und Zweistoffgemischen veränderlicher Konzentration dürften wertvolle Ergebnisse bezüglich der Scherfestigkeit und damit der Teilgröße E_s der gesamten Reibungsenergie zu erwarten sein.

Nachdem somit außer Zweifel steht, daß die Arbeit gegen die Scherfestigkeit eine eindeutig schmiermittelabhängige Größe ist, bleibt zu prüfen, ob auch die übrigen Teilbeträge E_{el} und E_{pl} der gesamten Energiebilanz in Gl. (1) vom Schmiermittel abhängig sind. Für die elastische Verformungsarbeit

ist nach unserer bisherigen Kenntnis der elastischen Deformation fester Körper eine unmittelbare Abhängigkeit von der Schmierflüssigkeit nicht zu erwarten. Es scheint aber erforderlich, das Augenmerk auf die Möglichkeit zu lenken, daß der Energieverlust E_{pl} von der umgebenden Flüssigkeit abhängig sein könnte, wobei der Einfluß sich beziehen kann auf den Vorgang der plastischen Verformung als solchen oder auf die der plastischen Verformung meist folgende Materialabtrennung.

Für einen speziellen Reibungsfall ist der plastische Verformungsvorgang in überraschend schöner Weise von Smekal und Mitarbeitern[21]) näher geklärt worden durch Ritzversuche an spröden Körpern. Bei diesen Versuchen über das Ritzen von Glas ist in einer im Prinzip höchst einfachen experimentellen Abstraktion ein idealer Reibungsprozeß verwirklicht. Die Besonderheit des Vorganges ist dabei, daß die tragenden Flächen so klein bleiben, daß der Deformationsvorgang in Bereichen unterhalb der Grenzkorngröße, d. h. in kerbwirkungsfreien Raumelementen des Materials stattfindet. Für die Deformation solcher homogener Oberflächenteile ergab nun die mikroskopische und auch die übermikroskopische Untersuchung, daß bis zu bestimmten Belastungen hin die Ritzspuren als bruch- und splitterfrei anzusehen sind; die Ritzbahnen sind plastische Furchen. Der spezifische Flächendruck unter der ritzenden Spitze erreicht bei diesem Vorgang die Größe der molekularen Festigkeit, so daß die Bausteine der Oberfläche nach den Seiten ausweichen. Die dabei freiwerdende Bindungsenergie verwandelt sich in Wärme, die zur örtlichen Erweichung führt und ein weiteres Eindringen der Ritznadel ermöglicht. Die Materialverlagerung ruft, was in diesem Zusammenhang allerdings zunächst sekundär ist, in der Oberflächenschicht Spannungen hervor, die unter bestimmten Versuchungsbedingungen zur Entstehung der von Klemm beobachteten langsam unter der Oberfläche wandernden Risse führen.

Diese Ritzversuche erscheinen uns besonders geeignet, die Frage nach dem Einfluß einer adsorbierten Flüssigkeit auf den Vorgang der rein plastischen Verformung zu prüfen. Die bisher vorliegenden Ergebnisse — eigene Vorversuche und die von anderen Forschern gefundenen Abhängigkeit der Ritzhärte von der Schmierflüssigkeit[22]) — scheinen darauf hinzudeuten, daß die Ritzbahnen nach Breite und Tiefe mit wachsender Grenzflächenspannung abnehmen, jedoch bleibt offen, ob es sich in jedem Falle um wirklich bruch- und splitterfreie Ritzbahnen handelt, d. h. also um eine plastische Verformung ohne Beeinflussung durch Kerb- und Lockerstellen. Die Frage nach der Abhängigkeit der rein plastischen Verformung von der Schmierflüssigkeit bedarf also noch einer sorgfältigen Untersuchung.[23])

Wesentlich anders liegen die Dinge aber in den Fällen plastischer Verformung, wo die in der Grenzschicht entstandenen Verformungsspannungen an den Inhomogenitätsstellen (Kerbstellen) die Festigkeit des Materials überschreiten und zum Bruch führen. Der Zusammenhang zwischen Reibung und Verschleiß wird in Teil III ausführlicher behandelt; vorwegnehmend muß aber hier darauf hingewiesen werden, daß der Bruchvorgang, der zum Verschleiß führt, in entscheidender Weise von der umgebenden Flüssigkeit abhängt. Die dazu von v. Engelhardt berichteten Untersuchungen über die Schleifhärte in Abhängigkeit von der Schmierflüssigkeit[24]) werden in vollem Umfange bestätigt durch die im eigenen Institut durchgeführten Messungen der Mahlhärte. Bei diesen Untersuchungen wurden Metallblättchen mit Oktolith als Schleifmittel und einer Schmierflüssigkeit in einer Flasche geschüttelt und der Abrieb dann als Gewichtsverlust bestimmt. Sie haben gegenüber üblichen Verfahren zur Bestimmung des Verschleißes den Vorteil, daß eine andauernde Druckbelastung der Metalloberfläche vermieden wird. Es zeigt sich nun, genau wie bei den Messungen von v. Engelhardt, daß die Menge des Abriebs mit der zunehmenden Grenzflächenneigung der Flüssigkeit zunimmt, und daß die Korngröße des Abriebs und die Rauhigkeit der geriebenen Oberfläche um so größer sind, je grenzflächenaktiver die Flüssigkeit ist.

Eine Deutung des Phänomens wird nun nahegelegt, wenn man es in Zusammenhang mit der an Kristallen gemachten Beobachtung des Spalteffektes bringt.[25]) Bei der Spaltung z. B. von Glimmerkristallen zeigt sich, daß die Trennung der Gitterschichten durch grenzflächenaktive Stoffe günstig zu beeinflussen ist. Wenn nun infolge der plastischen Spannungen, ausgehend von den Lokkerstellen des Materials, Risse in der Oberfläche entstehen, so wird die Schmierflüssigkeit in sie eindringen und dabei analog wie beim Spalteffekt eine Sprengwirkung ausüben, deren von der Grenzflächenaffinität und vielleicht auch von der Molekülgröße abhängige Stärke die Größe der Bruchstücke entscheidend beeinflußt. Der Spalteffekt an Kristallen ist also zu bewerten als die experimentelle Isolierung eines Teilvorgangs beim Verschleiß, der stärker als bisher beachtet zu werden verdient als Überleitung zur Erscheinung des Materialbruchs bei Anwesenheit eines Schmiermittels.

In Hinblick auf die hier zu erörternden energetischen Zusammenhänge bei der Grenzschichtreibung ergibt sich nun die Frage, welchen Einfluß die Abhängigkeit des Bruchvorganges von der Grenzflächenaffinität des Schmiermittels auf die Größe des Energiebetrages E_{pl} hat. Wenn man von der oben erwähnten Annahme ausgeht, daß die Trennungsarbeit im wesentlichen aus der plastischen Verformungsspannung stammt, dann könnte der Einfluß lediglich den Anteil des als Trennungsarbeit wieder freiwerdenden Betrages der plastischen Verformungsarbeit betreffen und unter Umständen seinen Ausdruck finden in der Veränderung des Verhältnisses von freier Wärme zum Gesamtverschleiß beim Reibungsprozeß. Die Verhältnisse liegen also sehr unübersichtlich und bedürfen noch sorgfältiger experimenteller Prüfung. Immerhin kann aber die Vermutung ausgesprochen werden, daß, wenn ein Einfluß des Schmiermittels auf den die

plastische Verformungsarbeit und die Trennungsarbeit zusammenfassenden Energiebetrag E_{pl} erwartet werden darf, er gleichsinnig wie bei der Arbeit gegen die Scherfestigkeit wirksam sein dürfte, also mit wachsender Grenzflächenneigung des Schmiermittels abnimmt.

Die Deutung, die wir damit von der reibungsvermindernden Wirkung einer Schmierflüssigkeit gegeben haben, läßt alle aus der Mechanik der Flüssigkeiten auf Mikrodimensionen übertragene hydrodynamische Vorstellungen außer acht. In der Tat sind vom Standpunkt der Molekularphysik alle Deutungen einer mikrohydrodynamischen Wirkung des Schmiermittels in Oberflächenkeilen[26]) überflüssig und bleiben fragwürdig, solange sie nicht experimentell deutlich faßbar gemacht werden.

Die Bedeutung des Schmiermittels für den Reibungsvorgang ist mit dem unmittelbaren Einfluß auf die Scherfestigkeit und die plastische Verformung aber noch keineswegs erschöpft. Das Schmiermittel hat gleichzeitig die Bedeutung eines Kühlmittels und beeinflußt damit über den Wärmeausgleich in der Reibungsstelle indirekt ebenfalls die Energiebilanz. Wir berühren damit einen weiteren aber noch kaum hinreichend geklärten Komplex von Zusammenhängen bei der Grenzschichtreibung. Wir begnügen uns hier nur mit einigen Hinweisen, die das mannigfaltige Ineinandergreifen von Größen wie Materialeigenschaften, Reibungsgeschwindigkeit und Wärmeentwicklung bei der Reibung andeuten. Die eigenen Untersuchungen konnten bisher auf diese Fragen nicht weit genug ausgedehnt werden. Die Diskussion fremder Meßergebnisse bleibt aber stets bedenklich ohne ausreichende Kenntnis oft kleiner experimenteller Nebenumstände und der gerade bei der Reibung so entscheidenden individuellen Eigenheiten der jeweils benutzten Apparatur.

Der Einfluß der Materialeigenschaften und Zustandsgrößen des Reibungsaggregates auf die Höhe des Reibungsverlustes betrifft unmittelbar nur die Summanden E_{el} und E_{pl} der Energiebilanz. Die Scherarbeit E_s wird nur mittelbar durch die innere Arbeit beeinflußt, insofern, als sie mit der von der Art der elastisch-plastischen Verformung abhängigen tatsächlichen Berührungsfläche variiert.

Bei der Erörterung des Einflusses der äußeren Reibungsbedingungen wie Materialeigenschaften, Geschwindigkeit oder Temperatur kann es sich hier weniger darum handeln, den absoluten Einfluß dieser Größen auf den Reibungsverlust zu diskutieren. Wir müssen uns damit begnügen, vorerst nur die Richtung der Beeinflussung der Reibungsbilanz durch die Variation der Arbeitsbedingungen zu betrachten. Aus den Ausführungen über die fallende Reibungscharakteristik[27]) ergibt sich nun, daß zur Charakterisierung eines Reibungsprozesses keineswegs die Angabe nur eines Reibungsbeiwertes genügt. Es ist wenigstens noch eine weitere Angabe erforderlich, die erkennen läßt, in welchem Verformungsbereich man sich mit der Messung befindet. Noch aufschlußreicher aber ist die Angabe derjenigen charakteristischen „kritischen Last" von der ab die plastische Verformung dominiert, oder, empirisch gesprochen, der Reibungsbeiwert μ = konstant wird. Bei der Diskussion der Abhängigkeit der Reibung von den äußeren Material- und Arbeitsbedingungen ist demnach einerseits die Veränderung der absoluten Größe von μ im Gebiet des konstanten Reibungsbeiwertes, andererseits aber auch die Veränderlichkeit der Lage der „kritischen Last" zu beachten.

Der Einfluß der Festigkeitseigenschaften der festen Grenzkörper auf den Reibungsverlust bzw. den Reibungsbeiwert ist in diesem Sinne ein zweifacher: je weicher das feste Material ist, um so eher wird die kritische Last erreicht, von der ab die Verformung eine im wesentlichen plastische ist. Im Bereich des konstanten Reibungsbeiwertes aber ist der Reibungsverlust um so größer, je weicher die Grenzflächenpartner sind, d. h., je größer die die Last aufnehmende tatsächliche Berührungs läche sein muß. Diese unschwer verständlichen Erfahrungsregeln sind indeß nur rein qualitativer Art und können nicht befriedigen. Einen Versuch einer exakteren Erfassung der Beziehung zwischen Reibung und Festigkeitsgrößen hat Tomlinson[28]) in einer sehr anregenden Arbeit jedenfalls für die Haftreibung gemacht. Seine Ergebnisse lassen jedoch manche Frage offen und müßten in einer ergänzenden Untersuchung auch auf die Gleitreibung erweitert werden. Vielleicht ermöglicht eine Untersuchung über den Zusammenhang zwischen den elastischen und plastischen Eigenschaften des Materials und der tatsächlichen Berührungsfläche in Verbindung mit dem in Teil I[29]) erörterten Problem der α-Funktion bei der fallenden Reibungscharakteristik auch einen ganz anderen theoretischen Zugang zu dieser Frage.

Die Festigkeitseigenschaften als solche beeinflussen indeß den Reibungsvorgang keineswegs für sich allein; ihre Wirkung steht im engen Zusammenhang mit dem Wärmeleitvermögen des Materials. Für die Verformung der Oberflächenrauhigkeiten ist die Wärmebilanz in der Grenzschicht von erheblichem Einfluß. Durch teilweise Verwandlung der Verformungsarbeit in freie Wärme entstehen in den tragenden Berührungsflächen erhebliche Temperaturen, die auch experimentell nachgewiesen werden konnten.[30]) Von der Möglichkeit des Wärmeausgleiches hängt es ab, ob diese Wärme den Reibungsvorgang in erheblichem Umfange stört. Die sich einstellende stationäre Temperatur in der Grenzfläche ist bedingt einerseits durch die Wärmeleitfähigkeit der Festkörper, andererseits durch die Art des Wärmeübergangs zum Schmiermittel und die Wärmeableitung durch die Flüssigkeit. Diese Kühlwirkung des Schmiermittels ist bekannt; ebenso sind die Folgeerscheinungen unzureichender Kühlung

mit Heißlaufen und Fressen von Lagern bekannt. Im Normalfall des stetig arbeitenden Reibungsaggregats bedeutet die auftretende Wärme eine Änderung der Festigkeitseigenschaften des Materials in der Grenzfläche. Dieser Einfluß kann bei schlechten Wärmeleitern infolge Wärmestauchung ganz erheblich sein — vor allem bei der Auswahl von Kunststoffen als Gleitkörper wäre darauf zu achten, — ohne daß das Reibungsaggregat eine sehr hohe Betriebstemperatur zeigt. Für die Grenzschichtreibung ist also neben dem Festigkeitsverhalten auch das Wärmeleitvermögen von Bedeutung. Es wird damit fraglich, wie weit die bei Zimmertemperatur bestimmten Festigkeitseigenschaften des Materials für den Zusammenhang mit der Größe des Reibungsbeiwertes maßgebend sein können. Versucht man die Bedeutung der Wärmeleitfähigkeit für die Reibung zu erfassen, so wird man ganz allgemein sagen können, daß die freie Wärme die plastische Verformung des Materials begünstigt, schlechte Wärmeleitfähigkeit also den Verformungsvorgang nach dem plastischen Bereich hin verschiebt. Es kommt allerdings gleichzeitig auch eine Beeinflussung der Molekülstruktur im Schmierspalt in Frage, wo die freie Wärme der Grenzschicht die Homogenität der Adsorptionsschicht stört und damit die Größe von E_s ungünstig ändert.

Die Wärmeableitungsverhältnisse bedingen offenbar auch eine Erscheinung, die bei der Untersuchung der Gleitreibung von plastisch verschiedenartigen Gleitkörpern festgestellt wurde. Es ergab sich bei derartigen Messungen nämlich das zunächst überraschende Ergebnis, daß die Reibungsbeiwerte verschieden groß sind, je nachdem, welches Material der reibende und welches der geriebene Arbeitspartner ist. Wenn das weiche Aluminium auf dem härteren Silimin reibt, ist die Reibung größer, als wenn umgekehrt Silimin über Aluminium bewegt wird. Eine ähnliche Ungleichheit beim Austausch von ruhendem und bewegtem Reibungskörper ist übrigens auch für die Abhängigkeit des Verschleißes von der Härte festgestellt worden.[31]) Diese Erscheinung erklärt sich wohl am ehesten damit, daß der lokale Wärmeausgleich natürlich in erheblichem Maße davon bestimmt ist, ob ein Oberflächenbereich ständig (Lager) oder periodisch (Welle) verformt wird. Dementsprechend ist die sich einstellende stationäre Temperatur, die letztlich das reale Verhalten des Materials bestimmt ganz davon abhängig, in welcher Richtung die Grenzfläche jeweils die Kraftwirkungen überträgt.

Die elastische und plastische Verformungsarbeit hängen weiterhin in bedeutsamer Weise von der Gleitgeschwindigkeit ab. Es ist allerdings auch die Vermutung ausgesprochen worden, daß bei geschmierter Grenzschichtreibung ebenfalls die Scherarbeit E_s unmittelbar von der Geschwindigkeit abhänge, insofern, als die Ausbildung der Adsorptionsschicht ein zeitlicher Vorgang ist, und bei höherer Geschwindigkeit u. U. keine Zeit zur Ausbildung vorzüglicher Gleitebenen bleibt. Wenn ein Einfluß der Geschwindigkeit auf die Molekülordnung auch nicht ausgeschlossen sein soll, so ist er doch nur in solchen Fällen zu erwarten, wo der Adsorptionsfilm durch den Reibungsvorgang ständig zerstört wird und neu sich zu bilden gezwungen ist. Alle Erfahrungstatsachen sprechen jedoch dafür, daß dies bei der geschmierten Grenzschichtreibung nur in seltenen Fällen auftritt. Anders verhält es sich mit dem Einfluß der Geschwindigkeit auf das Verhältnis von elastischer und plastischer Verformung. Ob die Mikrofläche mehr elastisch oder mehr plastisch verformt wird, hängt nämlich entscheidend ab von der Dauer der Beanspruchung, der Verweilzeit.[32]) Die Verformung ist nicht nur eine Funktion der Belastung, sondern auch der Zeit. Charakterisiert wird diese Zeitabhängigkeit durch die Relaxationszeit (Erschlaffungszeit), die angibt, in welcher Zeit die elastischen Spannungen in einem Körper plastisch abklingen. Neben dem Einfluß der Verweilzeit steht aber der Einfluß der Geschwindigkeit auf das lokale Wärmeausgleichsgewicht. Je größer die Geschwindigkeit, desto weniger Zeit steht zum Abfluß der freien Wärme zur Verfügung, so daß die Verformung bei sonst gleichen Bedingungen durch erhöhte Geschwindigkeit in den plastischen Bereich verschoben wird. Welcher dieser beiden Faktoren — Relaxationszeit oder Wärmeableitvermögen — nun den Gang der Reibungsarbeit mit der Geschwindigkeit bestimmen wird, läßt sich nicht ohne weiteres übersehen, so daß die quantitative Erfassung auch dieses Zusammenhanges bei dem gegenwärtigen Stand der Forschung schwer möglich erscheint. Im Bereich der fast ausschließlich plastischen Verformung dagegen spielt die Verweilzeit keine wesentliche Rolle mehr, so daß hier der Einfluß der Geschwindigkeit auf das Wärmegleichgewicht allein ausschlaggebend ist. Ihre Erhöhung mußte sich im Sinne der Vergrößerung der Plastizität des Materials auswirken. Dies braucht jedoch keine Regel zu sein und hängt außer von den Materialeigenschaften der benutzten Partner z. B. auch von den geometrischen Dimensionen der Reibungsstellen und dem Rhythmus der örtlichen Beanspruchung ab.

Es ist an dieser Stelle eine kurze Bemerkung auch zu der Frage der Haftreibung angebracht. Zu betonen ist dabei, daß wir unter Haftreibung diejenige Reibungskraft verstehen, die notwendig ist, um zwei Körper nach einer endlichen Ruhezeit gegeneinander in Bewegung zu bringen. Diese Kraft kann durchaus verschieden sein von der Reibungskraft, die experimentell gemessen wird beim Absinken der Geschwindigkeit gegen 0. Wir möchten vor allem zwei Erfahrungsergebnisse hervorheben, die eine Erklärung verlangen und die dem Scheine nach im Widerspruch zu einander stehen: die Tatsache nämlich, daß bei den meisten chemischen Stoffen die Haftreibung erheblich größer ist als die Gleitreibung, bei bestimmten Substanzen aber der sogenannte Gleiteffekt[33]) auftritt, und die Haftreibung so kleine Werte annimmt, daß schon die geringste äußere Kraft eine Bewegung einzuleiten vermag. Der Einfluß der Ruhezeit auf die Größe der Haftreibung bestärkt die Vermutung, daß in diesem Falle die Verweilzeit von Bedeutung ist. Hinreichende Ruhezeit verursacht aber nicht nur eine plastische Entspannung der elastischen Energien und eine Vergrößerung der tragenden Berührungsflächen — was die erhöhten Haftreibungswerte erklären könnte — sondern kann auch von Einfluß auf die Molekülordnung in der Schmierschicht sein, indem eine hinreichende Ruhezeit einen höheren Ordnungsgrad der Flüssigkeit in der Adsorptionsschicht ermöglicht, was wiederum entweder festere zwischenmolekulare Bindungen zwischen den Gleitebenen oder aber Ausbildung besserer Gleitebenen bedeuten kann. Der von Jacobs, Holm und Dunken beobachtete

Gleiteffekt scheint auf einen vorzüglichen quasikristallinen Ordnungszustand in bestimmten Fällen der geschmierten Haftreibung hinzudeuten. Völlig geklärt ist diese Erscheinung indessen noch nicht, und es mag immerhin als Vermutung auspesprochen werden, daß hier auch ein Reibungsfall vorliegen könnte, bei dem die elastische und plastische Verformung unmerklich ist, und lediglich der Scherwiderstand eine Arbeitsleistung verlangt. Es fällt auf, daß der Gleiteffekt meist bei relativ kleinen Lasten und relativ großen, stark adsorbierten Molekülen — bei Dunken Lösungen mit Stearinsäure — beobachtet wurde. Wir möchten annehmen, daß in diesen Fällen die Last nur zu einer elastischen Zusammendrückung der ein- oder mehrmolekularen Schmierschicht, nicht aber zu einer Verformung der Oberflächenrauhigkeiten führt. Wir hätten es hier also mit einem besonderen Reibungszustand zu tun, der, da keine Grenzflächendeformation eintritt, nicht mehr als Grenzschichtreibung im engeren Sinne angesprochen werden kann, der aber auch keinen hydrodynamischen Reibungszustand darstellt, weil keine hydrodynamische Lastaufnahme erfolgt. Demnach könnte man diesen Zustand als Übergang zur rein inneren Reibung ansprechen, der aber nur bei kleinsten Lasten und kleinsten Geschwindigkeiten realisierbar ist, bei größeren Geschwindigkeiten von den hydrodynamischen Einflüssen überdeckt wird. Wenn diese Deutung des Gleiteffektes als eine Art „echter" innerer Reibung in der Flüssigkeitsschicht ohne hydrodynamische Wirkungen sich als richtig erweisen sollte, — was nur durch eingehende experimentelle Erforschung des Phänomens bei verschiedenen chemisch reinen Schmiermitteln und in Abhängigkeit von der äußeren Last geklärt werden kann, — dann würde er sich, wie schon Dunken erkannte, als ein vorzügliches Mittel zur Erforschung des Ordnungszustandes der Flüssigkeiten zwischen Grenzflächen erweisen und dem Verfahren der Messung der kritischen Spannung der Wegschiebung nahe verwandt sein.

Daß der Ordnungszustand der Moleküle besonders wirksamen Einfluß auf die Haftreibung hat, findet seine Bestätigung in der Tatsache, daß die Haftreibung, wie sich aus Messungen von H. Dunken ergibt, für die meisten Stoffe mit wachsender Temperatur einen deutlichen Anstieg zeigt.[3a]) Dies heißt so viel, daß bei höheren Temperaturen die Grenzschichtordnung stärker im Sinne der Flüssigkeitsnahordnung gestört ist. Bei der Gleitreibung scheint indeß nach den bisher bekannt gewordenen Messungen die Wirkung verschiedener Einflüsse — wie schon ausgeführt — den Zusammenhang zwischen Temperatur und Reibungskoeffizient verwickelter zu gestalten.

Wir haben uns, indem wir nach einer etwas eingehenderen Erörterung des Einflusses von Schmiermitteln auf die Reibungsbilanz, die Zusammenhänge zwischen Energieverlust, Materialeigenschaften und äußeren Zustandsgrößen kurz erörterten, zwangsläufig auf die Skizzierung der Problematik beschränkt. Es kam uns dabei vor allem darauf an, die Entwirrung der beim Reibungsprozeß ineinander greifenden Einzeleinflüsse zu fördern und die qualitative Bedeutung verschiedener wesentlicher Wirkungen hervorzuheben. Es kann nicht verkannt werden, daß damit zunächst nur ein kleiner Schritt vorwärts getan ist und noch viel mühevolle experimentelle Kleinarbeit zu tun übrig bleibt. Das bedeutet zugleich, daß eine Forschung, die eine geschlossene Theorie der Grenzschichtreibung in mathematisch faßbarer Form erstrebt, auf lange Zeit noch enttäuscht bleiben muß.

Anmerkungen

[1]) Es erscheint auch verfehlt, einen physikalischen Unterschied zwischen Haftreibung und Gleitreibung zu setzen, insofern, als die ersteren keine Energie verzehre [G. Vogelpohl, der gegenwärtige Stand der Grenzreibungsforschung, Öl u. Kohle **38**, 344 (1942)]. Es wird bei solchen Ansichten in der formal-begrifflichen Scheidung zwischen Reaktionskräften und eingeprägten Kräften irrtümlich eine physikalische Wesensaussage gesehen.

[2]) Vgl. Teil I dieser Arbeit, Kolloid-Z. **111**, 83 (1949) — Der ganzen hier entwickelten Vorstellung ist stillschweigend die Annahme zugrunde gelegt, daß die tragenden Oberflächenteile geometrisch ebene Flächen darstellen; diese Annahme braucht nicht notwendig erfüllt zu sein; sie ist indeß eine erlaubte Idealisierung, wenn es darauf ankommt, die Grundvorgänge bei der Reibung zu erfassen.

[3]) F. P. Bowden u. D. Tabor, Der Mechanismus der metallischen Reibung, Nature **150**, 197 (1942).

[4]) Messungen von Holm, Hughes, Bowden u. a., vgl. Holm, Die technische Physik der elektrischen Kontakte (Berlin 1941) S. 171 f.

[5]) Näheres und weitere Literatur (Arbeiten von Hardy, Woog, Trillat u. a.) s. K. L. Wolf, Molekularphysikalische Probleme der Schmierung, Z. VDI **83**, 781—786 (1939) und ders. Die Chemie **55**, 295 (1942), sowie H. Dunken I. Fredenhagen u. K. L. Wolf, Über Gleitreibung und Grenzflächenspannung, Kolloid-Z. **101**, 20 (1942).

[6]) Ob es sich hierbei um ein über den speziellen Anwendungsfall hinausgreifendes Prinzip von Natur und Leben handelt, soll in diesem Zusammenhang nicht weiter untersucht werden. Zweifellos gibt es bei räumlich regelmäßigen Anordnungen von Bausteinen Möglichkeiten, große Festigkeiten zu schaffen. Meist handelt es sich dann aber um eine relative Festigkeit bei einer speziellen Beanspruchungsart und es ist nichts darüber ausgesagt ob die entsprechende Unordnung (etwa unregelmäßige spiralige Anordnung gegenüber regelmäßig spiraliger) nicht noch größere Festigkeit besitzt. So scheint uns immerhin die allgemeine Bemerkung erlaubt, daß Ordnung die Empfindlichkeit gegen äußere Störung erhöht. Damit rückt die Aussage in die Nähe der biologischen Erkenntnis, daß hochentwickelte Individuen anfälliger sind als niedere.

[7]) Vgl. K. L. Wolf, Theoretische Chemie (Leipzig 1943), insbesondere Teil III, S. 633 ff: Moleküle in Grenzflächen, ferner H. Dunken, Die Orientierung von Molekülen an Grenzflächen und in Übermolekülen durch elektrostatische Kräfte, Z. phys. Chem. **193**, 40 (1943).

[8]) Daß die Grenzflächenkräfte selbst über molekulare Dimensionen hinausreichend zum Aufbau weiterer Schichten unmittelbar Ursache geben, wie man es in der Literatur vielfach dargestellt findet, ist nicht anzunehmen. Man hat vielmehr an eine indirekte Kettenwirkung der Grenzflächenkräfte zu denken, etwa wie bei einer Reihe von Menschen, in der jeder die Hände auf die Schultern des Vordermannes legt, die Reichweite des Einzelnen also begrenzt ist und doch eine Kraftwirkung durch die ganze Kette möglich ist.

Daß eine Molekülorientierung an Grenzschichten stattfindet, hat Trillat durch Röntgeninterferenzen nachgewiesen. Vgl. dazu Schmaltz, Techn. Oberflächenkunde (Berlin 1936) S. 201 f, auch Poppinga, Verschleiß und Reibung (Berlin 1942) S. 61.

Vgl. ferner dazu die Aufwachsung von Kristallen an Grenzflächen (K. L. Wolf, Theor. Chemie, S. 638 oder die Röntgenuntersuchungen an primären normalen Alkoholen von H. Ott [Z. physik.-Chem. **193**, 218 (1944)].

[9]) Zur Flüssigkeitsnahordnung vgl. ausführlich K. L. Wolf, Theor. Chemie, S. 482 ff.

[10]) Zur Strömungorientierung vgl. vor allem Untersuchungen von Kyropoulos, s. Schmaltz, S. 206.

[11]) Im Schrifttum wird außerdem — vgl. Poppinga S. 61 — gelegentlich eine Druckorientierung der Moleküle angenommen. Wir können die Frage, wie weit eine solche Annahme berechtigt ist, hier außer Acht lassen, zumal es uns um die Ordnungsrichtungen geht, die bei der fraglichen Druckorientierung je nach der Molekülgestalt mit der Wirkung der Strömungsorientierung oder der Grenzflächenorientierung zusammenfällt.

[12]) Vgl. Tabellen bei K. L. Wolf, Molekularphysikalische Vorgänge bei der Schmierung, Sonderheft 6 der Mitt. d. Dtsch. Akademie der Luftfahrtforschung, ferner K. L. Wolf, Theor. Chemie Teil III.

[13]) I. L. Gauditz u. R. Ramsauer, Vom Einfluß organischer Stoffe und organischer Zweistoffgemische auf die Grenzflächenreibung, Kolloid-Z. **109**, 136 (1944).

[14]) Dunken-Fredenhagen-Wolf, a. a. O. Anm. 5 und Gauditz-Ramsauer, a. a. O.

[15]) R. Ramsauer, Klebung als Grenzflächenproblem, unveröffentlichtes Referat Febr. 1945.

[16]) E. Rupp, Versuche mit Klebstoffen, in Beiträge zur Theorie des Haftens, Klebens und Bindens (Leipzig 1945).

[17]) H. Akamatu u. J. Sameshima, Der Reibungskoeffizient von Filmen mit mono- und polymolekularen Schichten, Studies on the Oilness of Liquids **2**, 791 (1936).
Ferner, T. P. Hughes u. G. Whittingham, Der Einfluß von Oberflächenfilmen auf das trokkene und geschmierte Gleiten von Metallen. Trans. Farad. Soc. **38**, 9 (1942).
Im Gegensatz dazu aber: A. Marcelin, Die Zwischenfilme; die drei Bereiche der Schmierung, Dt. Übersetzung von H. Dunken in Kolloid-Z. **106**, 140, insbes. 143 (1944).

[18]) E. Heidebroek u. E. Pietsch, Untersuchungen über den Schmierzustand in der Grenzreibung, Forschg. Ingenieurwes. **12**. 74 (1941) u. weitere Untersuchungen.

[19]) Entnommen der Arbeit Gauditz-Ramsauer, a. a. O. Anm. 13.

[20]) Teilergebnisse darüber in Vorträgen des Kongresses über die Reibung der Abnutzung in Maschinen, II, Moskau 1940. Bei den Messungen wird ein Zylinder, an dem ein Flüssigkeitsfilm haftet, in einer Zentrifuge in schnelle Rotation versetzt. Das Abrutschen des Films findet strumpfartig bei einer kritischen Geschwindigkeit statt, woraus sich bei bekannter Filmdicke die kritische Spannung der Wegschiebung berechnen läßt.

[21]) Von den neueren Veröffentlichungen mit Hinweisen auf weitere Literatur: A. Smekal, Molekulare Festigkeit und technische Festigkeit Nova-Acta Leopoldina N. F. Bd. **11** (1942).
Th. Marx, W. Klemm u. A. Smekal, Übermikroskopische Struktur von Ritzbahnen, Naturwiss. **31**, 143 (1943).
G. Stutzer, Ritzbahnen und spontane Rißfortpflanzung, Naturwiss. **31**, 147 (1943) u. ders., Nachweis der Druckspannungsschicht von Ritzbahnen, Naturwiss. **31**, 197 (1943).

[22]) Kluge u. Bochmann, Über die Beeinflussung der Ritzhärtemessung an Metallen durch adsorbierte Schmiermittelschichten, Berichte der PTR, Nr. 6106 (1944).

[23]) Wie Prof. A. Smekal mir mitteilt, deuten seine diesbezüglichen Versuche darauf hin, daß wirklich bruch- und splitterfreie Ritzbahnen schmiermittelindifferent sind.

[24]) W. v. Engelhardt in Nachrichten der Akademie der Wissenschaften Göttingen 1942 Heft 2; ferner ders. Schleiffestigkeit und Grenzflächenenergie fester Stoffe, Naturwiss. **33**, 195 (1946); dazu weitere Ergebnisse nach persönlichen Mitteilungen.

[25]) Vgl. dazu russische Arbeiten, z. B. Derjaguin u. Kuserow, Eigenschaften dünner Flüssigkeitsschichten und ihr Einfluß auf die Wechselwirkung mit festen Oberflächen, Bull. Acad. Sci. USSR. Serie Chinique Nr. **5**, 791 (1936).

[26]) Z. B. G. Vogelpohl, Zur Klärung des Gleitreibungsvorganges, Öl u. Kohle, **35**, 720 (1939) und ders. Der gegenwärtige Stand der Grenzreibungsforschung, Öl u. Kohle, **38**, 340 (1942).

[27]) vgl. Teil I, Kolloid-Z. **111**, 83 (1949).

[28]) G. A. Tomlinson, Eine molekulare Theorie der Reibung, Phil. Mag. **7**, 905 (1929).

[29]) Kolloid-Z. **111**, 83 (1949).

[30]) R. Mailänder und K. Dies, Beitrag zur Erforschung der Vorgänge beim Verschleiß, in Techn. Mitteilungen Krupp, Forschungsberichte **5**, 209 f. (1942).

[31]) vgl. Poppinga, S. 33, Bild 15.

[32]) Dazu Schmaltz, S. 142 ff; vgl. dazu auch die späteren Ausführungen in Teil III dieser Arbeit.

[33]) H. Dunken, Über die Adsorption gelöster Diplomoleküle an festen Metallen, Techn. Berichte **10**, 65 (1943) dort auch Hinweise auf ältere Beobachtungen von Jacobs u. Holm.

[34]) Nach unveröffentlichten Messungen von H. Dunken.

Aus dem Institut für technische Chemie der Friedrich-Schiller-Universität Jena
(Direktor: Prof. Dr. H. Brintzinger)

Dialkylaminmethylole, Tetraalkylaminmethylendiamine und Alkyloxazolidine als Gelatinehärtungs- und Gerbmittel

Von H. Brintzinger und B. Hesse (Eingegangen am 30. Oktober 1944)

Anlaß zu der im folgenden beschriebenen Untersuchung war die von uns gemachte Beobachtung, daß ein sirupöses Kondensationsprodukt aus Diäthanolamin und Formaldehyd, das in einer Reihe ähnlicher Produkte in ganz anderer Absicht hergestellt worden war, in charakteristischer, von der Formaldehydwirkung abweichender Weise Gelatinefolie härtete.

Die Auffälligkeit des beobachteten Effekts bestand darin, daß das gerbende Produkt nur sehr wenig Aldehyd in freier Form enthielt und die gehärtete Folie eine Hydrolysendauer hatte, die sich durch Formaldehydgerbung niemals erreichen läßt. Während formalingare Gelatinefolie beim Kochen schon nach kurzer Zeit in Lösung geht, war die mit dem Kondensationsprodukt behandelte Folie auch nach mehrstündigem Kochen nicht angegriffen. Die bekannte Gerbstoffreaktion auf Gelatine- und Eialbuminlösung war jedoch, wie bei Formaldehyd, negativ.

Es mußte sich um eine Wirkung handeln, die sich von der Formalingerbung unterscheidet. Andererseits nahm aber eine Blöße, die mit dem Produkt gegerbt wurde, den Charakter des Formaldehydleders an. Die Gerbung mußte, sollte sie mit Erfolg durchgeführt werden, unter den Bedingungen der Formaldehydgerbung, d. h. im schwach alkalischen Milieu vorgenommen werden.

Auf Grund unserer ersten Beobachtungen waren folgende Fragen zu beantworten:

1. Mit welchen Aminen reagiert Formaldehyd unter Bildung wirksamer Gelatinehärtungs- bzw. Gerbmittel?
2. Unter welchen Darstellungsbedingungen erhält man die wirksamsten Produkte?
3. Lassen sich diese Produkte rein darstellen und welcher chemischer Natur sind sie?
4. Welcher Art ist die Reaktion dieser Stoffe mit Glutin bzw. Kollagen?
5. Welche Anwendungsmöglichkeiten ergeben sich?

Durch vielfache Variation der angewandten Amine und der Kondensationsbedingungen, durch Vergleichsreaktionen und Heranziehung des über die Formalingerbung bekannten Materials und schließlich durch Gerbversuche mit Hautpulver, Blöße und Gelatinefolie ließen sich die Unterlagen für die Beantwortung der angeführten Fragen gewinnen.

Die von uns zuerst beobachtete Gerbwirkung der Reaktionsprodukte von Alkylaminen und Formaldehyd hat einerseits theoretisches Interesse, da sie unter Umständen einen Beitrag zur Aufklärung der Formalingerbung zu liefern vermag; sie kann aber auch von praktischer Bedeutung sein, da sich durch die Fixierung von Alkylaminen durch Formaldehyd an Eiweißkörper eine Modifizierung der Formaldehydgerbung herbeiführen läßt, so etwa, wenn hydroxylgruppenhaltige Alkylamine benutzt werden.

1. Gelatinehärtungsmittel aus Alkylaminen und Formaldehyd

Durch Vorversuche stellten wir fest, ob auch innerhalb der Gelatinefolie der Aldehyd mit dem Amin reagiert und zu der festgestellten Härtung führt. Die Versuche führten wir folgendermaßen aus: Gelatinefolie wurde in wässerigen Lösungen von Mono-, Di- und Triäthanolamin, die mit Salzsäure auf das p_H 7 bis 8 eingestellt waren, zum Quellen gebracht und darauf mit 5proz. Formalinlösung behandelt. Die genannten Oxyamine waren zur Herstellung der Kondensationsprodukte verwendet worden, von denen das mit Diäthanolamin gewonnene Produkt die auffallende Wirkung auf Gelatinefolie gezeigt hatte. Die Aethanolamine schienen uns schon wegen ihrer geringen Flüchtigkeit besonders geeignet zu sein; außerdem sind ihre Kondensationsprodukte mit Formaldehyd im Gegensatz zu denen anderer Amine noch leicht wasserlöslich.

Das Ergebnis war: Die mit Mono- und Triäthanolamin vorbehandelten Folien besaßen nach der Formalinhärtung keine höhere Hydrolysendauer; die mit Diäthanolamin vorbehandelte Folie zeigte dagegen eine Erhöhung des Widerstandes gegen die Hydrolyse.

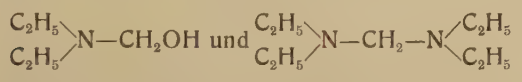
Die Beschränkung des Effekts auf das sekundäre Amin war ein erster Hinweis auf die Art der Reaktion. Es konnte dann weiter festgestellt werden, daß die Aethylolhydroxylgruppen an der Wirkung unbeteiligt waren. Diäthylamin verlängerte nämlich unter den gleichen Versuchsbedingungen ebenfalls die Hydrolysendauer der Gelatine. Weiterhin wurde beobachtet, daß ein Ueberschuß von Aldehyd die Hydrolysendauer der Gelatine vermindert.

Eine Erklärung für diese Beobachtung setzt eine Betrachtung des Reaktionsverlaufs zwischen Formaldehyd und den Aminen voraus.

Da sich die Aethylolhydroxylgruppen als unbeteiligt an der Gerbwirkung erwiesen, schied das Triäthanolamin aus der Untersuchung aus, da ja am Stickstoff keine Reaktionsmöglichkeit mehr besteht. Wenn aber Triäthanolamin mit Paraformaldehyd unter Wasseraustritt reagiert, so kann die Umsetzung nur an den Hydroxylgruppen erfolgt sein. Mit den unter verschiedenen Bedingungen aus diesen Komponenten hergestellten Produkten konnte aber keine Härtung der Gelatine erzielt werden.

Primäre und sekundäre Amine reagieren mit Formaldehyd bekanntlich unter Bildung von Methylolaminen. Die aus primären Aminen entstehenden Methylolverbindungen sind leicht in die Methylenaminoverbindungen bzw. deren Trimere überzuführen. So gibt Aethylamin mit Formaldehyd das nicht destillierbare Aethylaminomethanol, das leicht in das ringförmige Triformaläthylamin übergeht[1]).

Mit sekundären Aminen bildet Formaldehyd je nach den Molverhältnissen Dialkylaminmethanole oder Tetraalkylmethylendiamine[1]), z. B. mit Diäthylamin



Beide Verbindungen härten, wie wir fanden, die Gelatine in der beschriebenen, den Formaldehyd übertreffenden Weise. Eine praktische Verwendung dieser Verbindungen kommt allerdings weniger in Frage; ihr Geruch ist sehr unangenehm, und zudem ist die mit ihrer Hilfe gehärtete Gelatine wenig geschmeidig und das durch Gerbung einer Blöße entstandene Leder blechig und narbenbrüchig. Das Tetraäthylmethylendiamin ist nur mäßig wasserlöslich, so daß die Versuche in methylalkoholischer Lösung vorgenommen wurden.

Um so größer war infolgedessen das Interesse an der Umsetzung von Mono- und Diäthanolamin mit Formaldehyd.

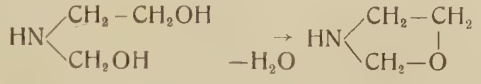
In der ersten Phase der Reaktion des Formaldehyds mit Monoäthanolamin entsteht ohne Frage Aethanolaminmethylol:

$$HOC_2H_4—NH—CH_2OH,$$

mit Diäthanolamin das Diäthanolaminmethylol:

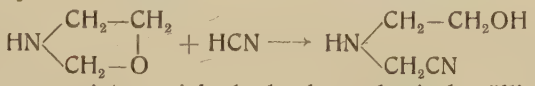
$$(HOC_2H_4)_2N—CH_2OH.$$

Im Falle des Aethanolamins verläuft die Reaktion, die man durch Zugabe von wenig Wasser und kräftiges Schütteln in Gang bringt, mit beträchtlicher Wärmetönung. Vermutlich reagiert das Aethanolaminmethylol sofort weiter zum Oxazolidin:



Durch Destillation des Produktes erhält man eine ölige Flüssigkeit vom Kp. 190—192° C, deren Analyse mit der Zusammensetzung des Oxazolidins im Einklang steht.

Wenn auch grundsätzlich das Oxazolidin wie ein Methylol reagieren kann, z. B. mit Cyanwasserstoff zu Aminoazetonitril:



so erweist es sich doch als gerberisch völlig unwirksam. Die mit einer bedeutenden Bildungswärme verbundene Reaktion zwischen Monoäthanolamin und Formaldehyd sowie die Destillierbarkeit der Verbindung kennzeichnen den großen Stabilitätsunterschied gegenüber der Verbindung von Diäthanolamin und Formaldehyd. In dieser größeren Stabilität ist der Grund für das fehlende Härtungs- bzw. Gerbvermögen zu suchen.

Aus Diäthanolamin und Formaldehyd, die nicht in der lebhaften Weise wie Monoäthanolamin und Formaldehyd miteinander reagieren, war durch Destillation kein einheitliches Produkt zu erhalten.

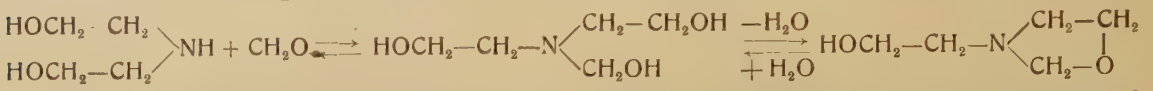
Erhitzt man Diäthanolamin und Paraformaldehyd im Molverhältnis 1 : 1, so kann man bei langsamem Ansteigen der Temperatur bis auf etwa 130° C die einem halben Mol entsprechende Wassermenge auffangen. Hierbei verflüchtigt sich auch ein Teil des Formaldehyds. Die Konzentration des freien Aldehyds in dem entstandenen Produkt liegt bei 7—8%. Beim Fortsetzen des Erhitzens tritt unter langsamer Verfärbung weiterhin Wasser aus. Eine lebhafte Zersetzung erfolgt bei 160° C. Diäthanolamin läßt sich aus dem Zersetzungsprodukt nicht mehr zurückdestillieren. Es geht ein Gemisch niedriger siedender Amine (Kp. 90—180° C) unter gleichzeitiger Wasserabspaltung über. Schließlich bleibt ein nicht mehr wasserlösliches Harz zurück.

Bei einem Ueberschuß von Paraformaldehyd (mehr als 1 Mol) entweicht dieser lebhaft beim Erhitzen aus der Lösung. Ist jedoch Diäthanolamin zu Aldehyd im Molverhältnis 2 : 1 vorhanden, so entsteht etwa 1 Mol Wasser. Bei der Zersetzung geht nur

[1]) S. Kolotow, Ber. Dtsch. chem. Ges. **18**, 611 (1885); L. Henry, Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**, 934 (1893); A. Ehrenberg, J. prakt. Chem. **36**, 118 (1887).

wenig niedriger siedendes Amin über, und bei höherer Temperatur tritt auch Diäthanolamin auf.

Wenn auch die Isolierung eines Oxazolidins nicht möglich war, so kann man doch aus analogen Reaktionen auf folgende leicht umkehrbare Umsetzungen schließen:



Diese Umsetzungen stehen im Einklang mit der bekannten Empfindlichkeit der Oxazolidine gegen Wasser, Alkalien und Säuren, sowie der Tatsache, daß sie in derselben Weise wie die entsprechenden Methylole reagieren können.

Härtende und gerbende Wirkung haben nur solche Produkte aus Diäthanolamin und Formaldehyd, die bei einer niedrigeren Temperatur als 160° C hergestellt wurden. Läßt man Diäthanolamin und Paraformaldehyd im Molverhältins 1 : 1 bei 100° unter Atmosphärendruck aufeinander einwirken, so reagieren sie nur langsam miteinander. Unter diesen Bedingungen läßt sich im entstehenden Produkt leicht die Aenderung der Wirkung feststellen.

So wurde eine Lösung von Paraformaldehyd in Diäthanolamin 40 Stunden konstant auf 100° C gehalten und nach jeweils 2 Stunden eine Probe genommen. Die Farbe der Lösung geht im Verlaufe der Reaktion langsam von schwachgelb nach tiefbraun über. Bei Gerbversuchen ergab sich, daß anfangs nur die Wirkung des Formaldehyds vorlag. Nach 16—20 Stunden Erwärmungsdauer ist ein Optimum der Wirkung erreicht. Bei noch längerem Erhitzen nimmt die Wirksamkeit wieder ab und ist nach 40stündiger Erwärmungsdauer ganz verschwunden.

Der Härtungsversuch mit den jeweils entnommenen Proben wurde so ausgeführt, daß in die 10proz. wässerige Lösung der Probe Gelatinefolie 10 Tage lang eingelegt wurde und dann die Kochdauer bestimmt wurde, die notwendig war, um die Folie bis zur schleimigen Konsistenz zu bringen. Dieser Punkt ist gut daran zu erkennen, daß die Gelatine beim Zerteilen keine ausgesprochenen Kanten mehr hat.

Bei stärkerem Formaldehyddruck oder höherer Temperatur ist der Punkt, an dem das Produkt die beste Gerbwirkung hat, schon nach viel kürzerer Zeit erreicht: etwa bei 110° C nach ungefähr 10 Stunden, bei 115°C nach 3 Stunden. Entsprechend schnell verschwindet bei diesen Temperaturen aber auch die Gerbwirkung wieder. Ebenso stark ist die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit vom Formaldehyddruck. Man kann dies leicht feststellen, indem man nebeneinander zwei sonst völlig gleiche Ansätze prüft, wobei jedoch das Gefäß des einen bei der Herstellung des Kondensationsproduktes bedeckt wurde.

Stunden Erhitzungsdauer von Diäthanolamin und Paraformaldehyd 1 : 1 auf 100° C	Stunden Kochdauer der damit gehärteten Gelatine bis zur schleimigen Konsistenz
2	1 ½ bis 2
4	3 bis 4
6	5
8	5 bis 5 ½
10	6
14	7 bis 7 ½
16	7 ½
18	8 bis 9
20	8 bis 9
24	7 ½
28	6
36	3 bis 3 ½
42	—

Beim unmittelbaren Erhitzen von Diäthanolamin und Paraformaldehyd ist das Produkt bereits tief gefärbt, wenn das Maximum der Gerbwirkung erreicht ist. Man erhält damit ein in der Farbe dem lohgaren ähnliches Leder. Ebenso sind die Gelatinefolien und das Hautpulver unauswaschbar braun gefärbt. Die wässerigen Lösungen des Gerbmittels lassen sich mit Adsorptionskohle aufhellen, ohne daß die Gerbwirkung dadurch nachläßt. Bei längerer Einwirkung oder bei einem Ueberschuß der Adsorptionskohle bleibt allerdings nur noch die Wirkung des Formaldehyds zurück. Es ist jedoch, besonders für die Härtung von Gelatine, wünschenswert, von vornherein ein möglichst farbloses Gerbmittel zu erhalten. Wir versuchten daher die Kondensation durch verschiedene Mittel zu erleichtern, kamen aber auf diese Weise nicht zum Ziel.

Dagegen ist die Möglichkeit, zu einem nahezu farblosen Produkt zu kommen, gegeben, wenn man soviel von einem Lösungsmittel zusetzt, daß beim Sieden des Gemisches eine Temperatur erreicht wird, bei der einerseits noch keine Zersetzung auftritt, andererseits die Reaktion aber möglichst schnell verläuft. Von den wenigen geeigneten Lösungsmitteln schien uns Pyridin am günstigsten zu sein, obwohl man es nach der Reaktion nicht wieder restlos entfernen kann.

52,5 g Diäthanolamin werden z. B. mit 7,5 g Paraformaldehyd nach Zusatz von 30 ccm Pyridin zum Sieden erhitzt. Der Siedepunkt des Gemischs liegt bei 114—115° C. Viertelstündlich wurde in einem Versuch eine Probe genommen, und nach Abdestillation des Pyridins im Vakuum auf die härtende Wirkung untersucht. Bei dieser Darstellungsmethode tritt die Verfärbung nur sehr langsam auf. Nach 15 Minuten Erhitzungsdauer hat das Produkt schon seine größte Wirksamkeit erreicht und ist nur schwach gelb.

In die 5proz. methylalkoholischen Lösungen der Proben wurden Gelatinefolien 7 Tage lang eingelegt und hierauf die Hydrolysendauer der Gelatine durch Kochen bestimmt:

Minuten Erhitzungsdauer des Reaktionsgemischs:

15	30	45	60	75	90
Stunden Hydrolysendauer der gehärteten Gelatine:					
10	10	$7^1/_2$	5	$4^1/_2$	4

Wir untersuchten nun, welche sekundären Amine nach ihrer Umsetzung mit der stöchiometrischen Menge Paraformaldehyd zu der Gerbreaktion befähigt sind. Die entstandenen Produkte wurden in 5proz. methylalkoholischer Lösung mit Gelatinefolie auf ihre Wirksamkeit geprüft:

Mit Formaldehyd umgesetztes Amin:	Gerbwirkung positiv od. negativ
Dimethylamin	—
Methyläthanolamin	+
Diäthylamin	+
Äthyläthanolamin	+
Diäthanolamin	+
Dichlordiäthylamin	+
Allyläthanolamin	+
Dipropylamin	+
n-Butyläthanolamin	+
Dibutylamin	+
Diisobutylamin	+
Diisoamylamin	+
Piperidin	—
N-Methylanilin	—
N-Äthylanilin	—
Diphenylamin	—
Methylharnstoff	—
Diäthylharnstoff	—
Bis-diäthylaminmethylharnstoff	—
Oxyäthylhydrazin	—
Di-monoäthanolaminmethyläther	—

Die Uebersicht zeigt, daß sich die Gerb- bzw. härtende Wirkung nur auf die Reaktionsprodukte des Formaldehyds mit aliphatischen sekundären Aminen — ausgenommen das einfachste Diamin, das Dimethylamin — beschränkt. Es ist besonders auffällig und bisher nicht zu erklären, daß mit Tetramethylmethylendiamin keine Wirkung zu erzielen ist. Dagegen ist das N-Dimethyl-N'-diäthylmethylendiamin bereits voll wirksam. Aromatische Amine geben die spezifische Gerbreaktion in Verbindung mit Formaldehyd nicht. Damit stimmt auch die Tatsache überein, daß mit aromatischen sekundären oder aromatisch-aliphatischen Aminen keine Aminomethylole bekannt sind. Es entstehen nur die tetrasubstituierten Methylendiamine, die beim Zerfall in Gegenwart von Säuren primär wieder Diarylamin oder Alkyl-aryl-amin und Formaldehyd bilden. Während also Diisoamylamin mit Paraformaldehyd ein gerbendes Produkt gibt, ist ein Stoff von etwa gleichem Molekulargewicht, der aber der aromatischen Reihe angehört wie das Bis-anilino-methan, völlig wirkungslos.

Vom Piperidin ist allerdings eine N-Methylol-Verbindung bekannt, jedoch konnte eine vom Formaldehyd verschiedene Wirkung auf Gelatine nicht festgestellt werden.

Auch mit den Harnstoffderivaten wurde keine Wirkung erzielt, obwohl es sich doch um rein aliphatische Verbindungen handelt. Bilden sekundäre Amine dieser Art keine Methylole mit Formaldehyd? A. Einhorn[2]) versuchte vergeblich, aus Benzäthylamin und Isovaleräthylamid die Methylolverbindung herzustellen. Damit dürfte die Existenz von Methylolverbindungen alkylierter Säureamide in Frage gestellt sein, worauf nun auch die gerberische Unwirksamkeit der betreffenden Präparate hinweist.

In diesem Zusammenhang muß die Annahme erwähnt werden, daß Formaldehyd mit den Peptidgruppen des Proteins Iminomethylolgruppen bilde, eine Vermutung, die in der Literatur oft ausgesprochen ist. Als Stütze hierfür wird die Umsetzung des Diketopiperazins mit Formaldehyd herangezogen. Es handelt sich hierbei um einen Stoff, der mit siedendem Wasser sowie beim Versetzen mit Ammoniak zerfällt. Als Verbindung dieses Typus könnte auch noch das N-Methylolmethylen-bis-propionamid:

$$C_2H_5—CO—N(CH_2OH)—CH_2—NH—CO—C_2H_5$$

nebst einigen analogen Stoffen angeführt werden. Diese entstehen aber keineswegs aus den entsprechenden sekundären Aminen und Formaldehyd. Die angeführte Verbindung bildet sich z. B. in alkalischer Lösung allmählich aus N-Methylolpropionamid. Die vergeblichen Versuche Einhorns, aus N-

[2]) A. Einhorn, Ann. **343**, 207 (1905); **361**, 113 (1908).

alkylierten Säureamiden Methylolverbindungen herzustellen, stehen offensichtlich im Widerspruch zu der vermuteten Reaktionsmöglichkeit des Formaldehyds mit den Peptidgruppen des Proteins.

Nur eine geringe Formaldehydbindung durch diese Gruppen nehmen auch J. H. Bowes und W. B. Pleass[3]) auf Grund von Versuchen an, die mit desaminiertem Kollagen angestellt wurden. J. H. Highberger und F. O. Flaherty[4]) möchten die Formaldehydreaktion sogar ganz auf die freien Amino- und Guanidin-Gruppen beschränken.

Aus unseren Versuchen geht also hervor, daß mit Produkten aus sekundären Aminen und Formaldehyd immer die charakteristische Härtung von Gelatine erzielt wird, wenn die Möglichkeit zur Bildung eines Dialkylaminmethylol besteht. Der besondere Effekt tritt am ausgeprägtesten in Erscheinung, wenn die gleichzeitige Einwirkung von freiem Formaldehyd möglichst zurückgedrängt wird. Dies geschieht durch einen Ueberschuß des Amins. Die einfachen Dialkylamine bilden unter diesen Bedingungen Tetraalkylmethylendiamine, sekundäre Amine, die eine Aethylolgruppe enthalten, Oxazolidine. Diese Verbindungen verhalten sich bei der Reaktion mit dem Protein wie die entsprechenden Methylole.

2. Die Reaktion der Dialkylaminmethylole mit Kollagen und Glutin

Auch im Zustand der stärksten Wirksamkeit enthielten zunächst die Produkte aus Diäthanolamin und Paraformaldehyd noch freien Aldehyd, dessen Konzentration etwa 5% betrug, wenn die Komponenten das Verhältnis Amin zu Aldehyd wie 1 : 1 hatten. In den verwendeten Lösungen war also die Konzentration des Formaldehyds noch 0,25%.

Es stellte sich heraus, daß die Hydrolysendauer der Gelatine verlängert wurde, wenn der Aldehyd durch stundenlanges Durchlüften des Produktes im Vakuum weitgehend entfernt war. Daraus ließ sich schließen, daß der freie Formaldehyd an der spezifischen Härtungwirkung unbeteiligt war.

Die Gerb- bzw. Härtungsgeschwindigkeit des Produktes ist von der des Formaldehyds auffallend verschieden. Nach zweitägiger Einwirkung von 5proz. Formalinlösung auf Gelatine läßt sich eine Aenderung der Hydrolysendauer nicht mehr feststellen. Dagegen kann man die langsame Steigerung der Hydrolysendauer bei Anwendung von wässerigen Lösungen des Diäthanolamin-Paraformaldehydproduktes über einen Zeitraum von Wochen gut verfolgen.

Die Härtungsgeschwindigkeit ist stark von den Versuchsbedingungen, insbesondere auch von der Art des Lösungsmittels abhängig. In 10proz. wässeriger Lösung gehärtete Gelatine hat nach 5 Tagen eine Hydrolysendauer von 6 Stunden. In methylalkoholischer Lösung der gleichen Konzentration ist nach derselben Zeit eine Hydrolysendauer von 20 bis 25 Stunden erreicht! Wurde aus der wässerigen Lösung nach zwei Tagen ein Stück Gelatinefolie herausgenommen und drei Tage an der Luft getrocknet, so betrug die Hydrolysendauer bereits 9 Stunden. In Wasser vorgequollene Gelatine, die mit dem Produkt bestrichen und im Trockenschrank 20 Minuten auf 100° erwärmt wurde, hatte eine Hydrolysendauer von 7 Stunden. Daraus ergibt sich: Nachdem der härtende Stoff in das Innere der Gelatinefolie gelangt ist, kann durch Wasserentzug die Gerbgeschwindigkeit stark erhöht werden.

Durch Säuren wird der in dem Produkt aus Dialkylamin und Formaldehyd gebundene Aldehyd in Freiheit gesetzt und dadurch die gerberische Wirksamkeit aufgehoben. Die beste Wirkung wird, wie bei der Formalingerbung, im schwach alkalischen Gebiet erzielt. Zwischen p_H 7 und 10 gehärtete Gelatinefolien haben ungefähr die gleiche Kochfestigkeit, wie aus folgendem Versuchsprotokoll hervorgeht. Gelatinefolien wurden 10 Tage in 5proz. wässerige Lösungen des Produkts aus Diäthanolamin und Formaldehyd gelegt, die durch Salzsäure auf das angegebene p_H gebracht worden waren.

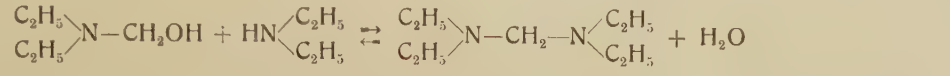
p_H	Hydrolysendauer der Gelatine in Stunden
4	Gelatine löst sich beim Erwärmen
5	wenige Minuten
6	5½—6
7	7
8	7
9	7
10	6½—7

Um weiteren Aufschluß über die Art der Gerbereaktion zu erhalten, wenden wir uns wieder den Versuchen mit Diäthylamin und anderen sekundären Aminen zu. Sowohl Diäthylaminmethylol als auch Tetraäthylmethylendiamin, von denen das letztere leicht rein zugänglich ist, härten die Gelatine in der beschriebenen charakteristischen Weise. Unter sonst völlig gleichen Bedingungen liegt aber die Hydrolysendauer der mit Tetraäthylmethylendiamin behandelten Gelatine

[3]) J. H. Bowes u. W. B. Pleass, J. int. Soc. Leather Trades Chemists **23**, 499 (1939).

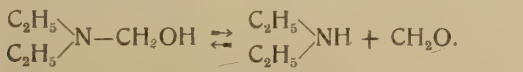
[4]) J. H. Highberger u. F. O. Flaherty, J. int. Soc. Leather Trades Chemists **23**, 549 (1939).

etwas höher. Ohne Zweifel ist aber nur das Diäthylaminmethylol zu einer Gerbreaktion befähigt, während das Tetraäthylmethylendiamin als solches keine reaktionsfähige Gruppe besitzt. Die Beziehungen beider Stoffe zueinander gehen aus folgender Gleichung hervor:



Daß ein solches Gleichgewicht besteht, kann man bei der Umsetzung von Diäthylamin und Formaldehyd im Molverhältnis 1 : 1 beobachten. Hierbei entsteht keineswegs nur Diäthylaminmethylol, wie man aus der gleichzeitigen Wasserabspaltung schließen kann. Auch verhält sich Tetraäthylmethylendiamin bei Umsetzungen in Gegenwart von Wasser wie Diäthylaminmethylol.

Diäthylaminmethylol selbst ist eine ziemlich labile Verbindung, für die folgendes Gleichgewicht gilt, das sich mit steigender Wasserstoffionenkonzentration völlig nach rechts verschiebt:



Der stets im Gleichgewicht vorhandene freie Formaldehyd reagiert sehr schnell mit Glutin und Kollagen. Ferner ist er durch seine größere Diffusionsgeschwindigkeit den größeren Teilchen gegenüber im Vorteil und besetzt die reaktionsfähigen Stellen im Protein, bevor das Diäthylaminmethylol in Reaktion treten kann. Die Wirksamkeit des letzteren wird daher um so weniger hervortreten, je mehr freier Aldehyd zugegen ist. Die Aldehydkonzentration wird aber um so kleiner sein, je mehr Diäthylamin zugegen ist, wobei dann die Bildung von Tetraäthylmethylendiamin einsetzt. Es ergibt sich also, daß man am besten durch Anwendung von Tetraalkylmethylendiaminen, die dann praktisch wie Dialkylaminmethylole reagieren, die Aldehydhärtung möglichst ausschließt.

Bei sekundären Aminen, die wenigstens eine Aethylolgruppe enthalten, tritt bei der Umsetzung mit Formaldehyd die Bildung von Oxazolidin ein. Auch hier besteht die Möglichkeit, durch Anwendung eines Aminüberschusses die Formaldehydkonzentration herabzusetzen. Die leichte Aufspaltbarkeit des Oxazolidinrings führt dazu, daß der Hautsubstanz bzw. der Gelatine das entsprechende Methylol zur Verfügung steht.

Daß es für die Härtung der Gelatine bzw. die Gerbung der Blöße günstig ist, wenn die Konzentration der Lösung an wirksamem Stoff nicht zu klein ist, ist verständlich. Im folgenden ist ein Versuch wiedergegeben, der die Abhängigkeit der Hydrolysendauer der Gelatine von der Konzentration der zu ihrer Härtung benützten methylalkoholischen Lösung von Tetraäthylmethylendiamin zeigt.

Proz. Tetraäthylmethylendiamin	Hydrolysendauer der Gelatine nach 7tägiger Einwirkung
10	12 Stunden
5	7 Stunden
1	1 ½ Stunden
0,5	40 Minuten

3. Die Gerbintensität der Dialkylaminmethylole

Um über die Beständigkeit der Verbindungen von Eiweißkörpern mit Dialkylaminmethylolen Aufschluß zu erhalten, ließen wir diese auf Hautpulver einwirken und ermittelten an den erhaltenen Präparaten die „Wasserbeständigkeit nach Fahrion" (WB)[5]).

Ein qualitatives Maß für die Festigkeit der Bindung ergab sich schon aus der Hydrolysendauer der behandelten Gelatinefolien. Hier wurde je nach Art des Lösungsmittels, der Konzentration und der Einwirkungszeit eine Hydrolysendauer bis zu mehr als 40 Stunden erhalten. Wegen der erforderlichen wochenlangen Einwirkungszeit und den dadurch gegebenen Schwankungen der Raumtemperatur ist die Hydrolysendauer bei verschiedenen Versuchen wohl nicht ganz streng vergleichbar. Jedoch wurde immer in Uebereinstimmung mit der „Wasserbeständigkeit nach Fahrion" die höchste Hydrolysendauer mit den Produkten aus Formaldehyd und Diäthanolamin bzw. Diäthylamin erhalten. Zur Charakterisierung der mit Dialkylaminmethanolen erreichten Gerbwirkung wurde daher die WB herangezogen. Die WB gibt den Prozentsatz der unter bestimmten Bedingungen nicht hydrolysierten Hauttrockensubstanz einer Probe an. Die Wasserbeständigkeitswerte, die mit den Dialkylaminmethanolen an Hautpulver erzielt wurden, unterscheiden sich nicht wesentlich von den durch Formaldehyd erreichten. Die an Hautpulver bestimmte WB ist zwar nicht geeignet, über die Gelatinehärtung von Formaldehyd im Vergleich zu der der verschiedenen Dialkylaminmethanole Aufschluß zu geben, aber für einen Vergleich der verschie-

[5]) W. Fahrion, Chemiker-Ztg. **32**, 888 (1908).

denen Dialkylaminmethanole untereinander kann sie immerhin einen Anhaltspunkt geben.

Die erhaltenen Werte sind in der Tabelle zusammengefaßt. Es wurden jeweils 3 g Hautpulver in 100 ccm 5proz. methylalkoholischer Tetraalkylmethylendiamin- bzw. Oxazolidin-Lösung 5 Stunden geschüttelt, hierauf sofort abgepreßt und mit reichlich Methylalkohol gewaschen, so daß überschüssiges Amin sicher entfernt war. Zum Vergleich wurde auch die WB von Hautpulver bestimmt, das mit 5proz. Formaldehydlösung in Methylalkohol wie oben behandelt worden war. Das p_H dieser Lösung war mit Natronlauge auf 9 eingestellt. Der erhaltene Wert unterschied sich nicht von den in wässerigen Formaldehydlösungen vom gleichen p_H gefundenen.

Bei der Berechnung der WB konnte der Aschegehalt des Hautpulvers, der um 0,1% betrug, unberücksichtigt bleiben.

Hautpulver behandelt mit methanolischer Lösung von	Mol.-Gew. d. entspr. Methylols	pH der Lösung	WB
Formaldehyd		9,0	77
Tetraäthylmethylen-diamin	103	9,1	71
Äthyloxazolidin . . .	119	8,7	67
Oxäthyloxazolidin . .	135	8,5	65
Tetrapropylmethylen-diamin	131	8,6	64
Tetraisobutylmethylen-diamin	159	8,5	58
Tetrabutylmethylen-diamin	159	8,5	55
Tetraisoamylmethylen-diamin	187	8,4	54

Es ergibt sich also, daß die WB mit steigendem Molekulargewicht des Dialkylaminmethylols abnimmt. Bei Isomeren bewirkt der Stoff mit der kürzeren Kette offensichtlich die höhere WB.

Mit Dialkylaminmethylolen gegerbte Blößen gaben leichtes Leder, es können also nur geringe Gerbstoffmengen aufgenommen worden sein. Um über die Gerbstoffaufnahme Aufschluß zu erhalten, stellten wir Versuche mit Diäthylaminmethylol an, da das Tetraäthylmethylendiamin leicht in reinem Zustand zugänglich ist. Bei allen Versuchen wurden 5 g Hautpulver (Wassergehalt: 11,2%) in 100 ccm methylalkoholischer Lösung bestimmter Konzentration 5 Stunden geschüttelt. Das gegerbte Hautpulver wurde mit einer feinporigen Nutsche abgetrennt und mit reichlich Methylalkohol bis zur neutralen Reaktion der Waschflüssigkeit übergossen. In einem aliquoten Teil der erhaltenen Lösung wurde durch Titration mit 0,1 n HCl gegen Methylrot die aufgenommene Menge festgestellt, wobei sich die Berechnung auf die Gruppe $-CH_2-N(R)_2$ bezieht.

Zunächst wurde die Abhängigkeit der aufgenommenen Menge von der Schütteldauer bestimmt. Dabei ergab sich, daß bei der gewählten Konzentration der Lösung das Maximum der Aufnahme bereits nach 3stündigem Schütteln erreicht wurde.

5,00 Hautpulver
100 ccm 1,55proz. Tetraäthylmethylendiamin-Lösung

Schütteldauer Stunden	Aufgenommene Menge $-CH_2N(C_2H_5)_2$ in mg
1/2	35
1	85
1 1/2	105
2	125
3	140
5	140

Bei Variation des Prozentgehaltes der Tetraäthylmethylendiamin-Lösung ergibt sich folgendes Bild:

5,00 g Hautpulver
100 ccm methylalkoholische Lösung, 5 Stunden Schütteldauer

Prozentgehalt der Lösung	Aufgenommene Menge $-CH_2N(C_2H_5)_2$ in mg
0,78	75
1,55	140
3,18	160
3,80	165
4,75	170
6,85	170

Bezieht man die maximal aufgenommene Menge auf die Hautpulvertrockensubstanz, so erhält man den Wert 3,8%. Während bei kleineren Konzentrationen der Lösung das Hautpulver sich nicht voll mit Gerbstoff sättigt, ändert sich nach Erreichung des Maximums auch durch höhere Gerbstoffkonzentration der Lösung die vom Hautpulver aufgenommene Menge Gerbstoff nicht mehr.

Die aufgenommene Menge Diäthylaminmethylol ist ziemlich genau dem Gehalt des Kollagens an Lysin äquivalent. Die Vermutung war daher naheliegend, daß die Umsetzung quantitativ mit den freien Aminogruppen des Lysins erfolgt. Dies konnte aber durch Vergleich der umgesetzten Mengen von Dibutylaminmethylol und Diisobutylaminmethylol mit der entsprechenden Menge Hautpulver nicht bestätigt werden. Während von diesen Stoffen gewichtsmäßig die gleiche Menge aufgenommen wird, ist der molekulare Umsatz geringer. Es ist hiernach anzunehmen, daß der Umfang der Reaktion auch von den räumlichen Bedingungen abhängt,

die einerseits durch die Mizellarstruktur der Hautsubstanz und andererseits durch die Größe der Alkylgruppen gegeben ist. Die Annahme, daß in jedem Fall hauptsächlich die freien Aminogruppen des Lysins reagieren, liegt dabei trotzdem am nächsten.

5,00 g Hautpulver, 5 Stunden Schütteldauer, 100 ccm methanolische Lösung

Prozentgehalt der Lösung an	Aufgenommene Menge $-CH_2N(C_4H^9)_2$ in mg
Tetrabutylmethylendiamin	
1,44	100
2,88	130
5,75	160
Tetraisobutylmethylendiamin	
2,49	130
4,59	165
8,32	170

4. Praktische Anwendungsmöglichkeiten

Die Reaktion der Dialkylaminmethylole mit Eiweißkörpern dürfte auch technische Bedeutung haben. Nimmt man als Aminkomponente das Diäthanolamin, das Methyläthanolamin oder das Aethyläthanolamin, so verbindet sich mit dem Vorgang der Gelatinehärtung zugleich die Fixierung eines Weichmachers. Der Weichmacher wird chemisch gebunden, so daß er sich nicht verflüchtigen kann. Das ist ein wesentlicher Vorteil gegenüber den bisher gebräuchlichen Weichmachungsmitteln.

Die Einwirkung des Diäthanolaminmethylols auf Blöße läßt sich gegenüber der des Formaldehyds nicht besonders charakterisieren. Die Werte für die „Wasserbeständigkeit nach Fahrion", die Schrumpfungstemperatur und der Schrumpfungsindex stimmen mit denen von formalingarem Leder praktisch überein.

Kaseinwolle, die mit Diäthanolaminmethylol behandelt wurde, ist kochbeständiger und quellfester als solche, die nur durch Formaldehyd gehärtet wurde. Sie spaltet aber beim Kochen allmählich Formaldehyd ab, so daß nach zweistündigem Kochen kein Unterschied mehr besteht. Der Effekt ist demnach hier nicht so augenfällig wie bei der Gelatine und praktisch nicht interessierend, da Kaseinwolle auf anderem Wege besser kochfest zu machen ist.

Zellwolle, deren Quellungsvermögen durch Formaldehydbehandlung bekanntlich herabgesetzt werden kann, wird durch Diäthanolaminmethylol nicht verändert.

Die Bedeutung der Reaktion liegt hauptsächlich auf dem Gebiet der Gelatinehärtung. Sie ließe sich wohl zur Härtung photographischer Schichten heranziehen. Die Vereinigung von härtender und weichmachender Wirkung könnte sich dabei besonders günstig auswirken.

Ein weiteres Anwendungsgebiet ist die Härtung von Holzverleimungen. Man fügt bisher dem Leim formaldehydabspaltende Stoffe oder gleichzeitig mit Formaldehyd Reaktionsverzögerer zu. Nach O. Gerngroß und E. Göbel[6]) sind so aber bisher keine befriedigenden Ergebnisse erzielt worden, da die Härtung entweder zu schnell eintritt oder die Wasserbeständigkeit nicht ausreichend ist.

Durch die Behandlung der Gelatineschicht von Gasmaskenklarscheiben mit dem in Gegenwart von Pyridin hergestellten Reaktionsprodukt von Diäthanolamin und Paraformaldehyd wurde zwar die Beschlagfestigkeit der Klarscheiben etwas verringert, aber die Oberflächenempfindlichkeit der feuchten Gelatineschicht weitgehend herabgesetzt. Während z. B. ein an die nach Gebrauch der Masken feuchte Gelatineschicht angedrückter Gewebestreifen anklebt und die Klarscheibe durch die Berührung der feuchten Gelatineschicht undurchsichtig wird, erfolgt an der gehärteten feuchten Gelatineschicht weder ein Ankleben des Gewebestreifens noch eine Verringerung der Durchsichtigkeit durch Berühren der Schicht. Die auf diese Weise behandelten Klarscheiben eignen sich besonders für die Verwendung in warmen Fabrikräumen.

5. Rückschlüsse auf die Beziehungen von Kollagen und Gelatine zueinander

Als Charakteristikum der Wirkung der Kondensationsprodukte aus Dialkylaminen und Formaldehyd ist der bedeutende Widerstand der gehärteten Gelatine gegen hydrolytischen Abbau durch Kochen hervorzuheben. Während formalingehärtete Gelatine den Formaldehyd schon nach ganz kurzem Kochen in Wasser abspaltet und nach etwa einstündiger Kochdauer nur noch eine schleimige Masse darstellt, die bei weiterem Kochen schnell in Lösung geht, erfolgt dieser Vorgang bei Gelatinefolien, die mit Dialkylaminmethylol gehärtet wurden, je nach Art des härtenden Produkts sowie der Reaktionsbedingungen erst nach vielstündigem,

[6]) O. Gerngroß u. E. Goebel, Chemie und Technologie der Leim- und Gelatinefabrikation (Dresden und Leipzig 1933).

in manchen Fällen nach 20—25stündigem, bei Verwendung eines besonderen Produkts nach 40stündigem Kochen in Wasser.

Dagegen ist formaldehydgares Leder sehr kochfest. Bei der immer wieder betonten Tatsache der weitgehenden Uebereinstimmung der Elementarbausteine von Hautsubstanz und Gelatine ist dieser Unterschied sehr auffällig. Eine konkrete Deutung dieser Verhältnisse scheint in der Literatur bisher nicht ausgesprochen zu sein. Die verschiedene Hydrolysendauer von formalingarer Haut und Gelatine muß mit dem Wesensunterschied dieser beiden Stoffe zusammenhängen. Die Hydrolysendauer ist nichts anderes als ein Maß für die Gerbintensität; diese ist also bei Kollagen und Glutin, Stoffen, die sich sonst gegen Gerbmittel gleichartig verhalten, so grundverschieden.

Man nimmt an, daß die Gelatine durch die Lockerung der Seitenketten und Koordinationsbrücken des Kollagens entsteht, wodurch die Faserstruktur verlorengeht. Nach anderer Auffassung handelt es sich bei dem Uebergang nur um das Herauslösen der Glutinmizellen aus schwerer löslichen umhüllenden Gewebeteilen. Die Uebereinstimmung der Röntgendiagramme von Kollagen und gedehnter Gelatine führten zur folgenden von O. Gerngroß[7]) entwickelten Anschauung: Die Umwandlung von Kollagen in Glutin ist nicht von konstitutiv-chemischer Art im Sinne der klassischen Theorie, sondern überwiegend dispersoidchemischer Natur. Bei der Umwandlung werden nur wenige oder keine hauptvalenzchemischen Bindungen gelöst. Das Gelatinemizell stellt hiernach eine Aggregierung von Polypeptidketten dar, die kleine Kristallkerne mit langen, losen Fransen bilden. Diese Fransen sind im Kollagen durch natürliches Wachstum parallel orientiert und festgepackt, in ungedehnter Gelatine regellos verteilt, in gedehnter wieder orientiert. Der Zusammenhalt der Kristallite, der durch die Fransen erfolgt, ist in der Gelatine nicht mehr so fest wie im Kollagen, wodurch die unterschiedlichen Eigenschaften von Kollagen und Gelatine bedingt sind. Diese Auffassung wird von G. C. Heringa und H. R. Kruyt[8]) abgelehnt, welche die Uebereinstimmung der Röntgendiagramme als nur oberflächlich bezeichnen und Unterschiede in den mizellaren Eigenschaften annehmen. S. I. Ssokolow[9]) bestätigte dagegen auf Grund röntgenographischer Untersuchungen die Identität der Mizellarstruktur bei verschiedenen Kollagen- und Gelatinearten. A. Küntzel[10]) bezeichnet die Verleimung des Kollagens als „einen Löseprozeß, der jedoch nicht alle Gitterbindungen umfaßt".

Nehmen wir nun einerseits an, daß das Bild von dem Verhältnis Kollagen zu Gelatine, wie es etwa Gerngroß entwirft, der Wirklichkeit entspricht, daß aber andererseits die Reaktion zwischen Gelatine und Formaldehyd sowie Kollagen und Formaldehyd gleichartig ist, so kann sie, wie der Unterschied in der Hydrolysendauer beweist, nur innerhalb der Mizellarstruktur erfolgen. Beachtenswert ist hier auch die Feststellung, daß sich die Röntgendiagramme von formalingegerbtem und ungegerbtem Leder bzw. Sehne bzw. gedehnter Gelatine nicht unterscheiden[11]). Zu dem Schluß, daß die Formalingerbung bis in die mizellare Struktur hinein erfolgt, kommen O. Gerngroß und I. Katz[12]) auch auf Grund einer Untersuchung über das „Schnurren". Gedehnte, formaldehydgegerbte Gelatine zeigt nämlich nicht nur die bekannte Hitzeschrumpfung, sie dehnt sich vielmehr beim Abkühlen spontan wieder aus. Da die Gelatine mikroskopisch gar nicht strukturiert ist und damit interfibrilläre Verhältnisse als Erklärung für das Schnurren nicht herangezogen werden können, muß die gerbungsbedingte Isolierung der Bauelemente, die das Verkleben verhindert, in den feineren Strukturen liegen.

Eine Erhöhung der Hydrolysendauer von Gelatine, die durch Dialkylaminmethylole gehärtet wurde, kann demnach nur durch eine stärkere Ordnung oder Vernetzung der „Fransen", d. h. der Polypeptidketten, innerhalb der einzelnen Mizellen oder zwischen diesen verursacht sein. Gleichzeitig mit dieser räumlichen Annäherung der Polypeptidketten würden die sterischen Bedingungen für die innere Koordination von polaren Gruppen benachbarter Polypeptidketten geschaffen. Durch die Inaktivierung solcher polarer Gruppen muß der hydrophile Charakter der Gelatine abnehmen und ein Härtungs-

[7]) O. Gerngroß u. E. Goebel, Chemie und Technologie der Leim- und Gelatinefabrikation (Dresden und Leipzig 1933); K. Herrmann, O. Gerngroß u. W. Abitz, Z. physik. Chem., Abt. B **10**, 371 (1930).

[8]) G. C. Heringa u. H. R. Kruyt, Chem. Weekbl. **28**, 142 (1931).

[9]) S. I. Sokolow, Bull. Acad. Sci. URRS., Sér. chim. **1937**, 1487.

[10]) A. Küntzel, Kolloid-Z. **96**, 281 (1941).

[11]) I. R. Katz u. O. Gerngroß, Kolloid-Z. **40**, 332 (1926).

[12]) O. Gerngroß u. I. R. Katz, Collegium **1926**, 505.

effekt auftreten, der den durch Formaldehyd zu erreichenden übertrifft.

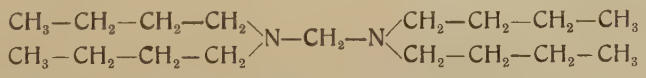
Das Kollagen dagegen hat festgepackte parallele Fransen. Hier bestehen von vornherein die sterischen Bedingungen für ein Durchreagieren der Polypeptidketten, sei es in Form von Methylenbrücken oder durch Koordination polarer Gruppen. Es ist daher verständlich, daß der hydrophile Charakter des Kollagens durch die Reaktion mit Formaldehyd so stark herabgesetzt wird, und das formaldehydgare Leder eine beträchtliche Kochbeständigkeit hat.

Anhang

Einige organische Verbindungen, die im Verlauf dieser Untersuchung erhalten wurden und bisher nicht beschrieben sind.

In der Reihe der Tetraalkylmethylendiamine wurden bisher nur Verbindungen beschrieben[13]), deren Alkylrest eine kurze Kohlenstoffkette hat. Im Verlauf unserer Untersuchungen stellten wir das Tetra-n-butylmethylendiamin und das Tetraisoamylmethylendiamin erstmalig dar. Diese Verbindungen entstehen durch Erhitzen der äquivalenten Mengen von Amin und Paraformaldehyd in Gegenwart von Kaliumkarbonat und wenig Wasser. Nach der Reaktion fügt man reichlich Kaliumkarbonat hinzu, trennt nach einiger Zeit die wässerige Lösung mit dem Scheidetrichter ab und destilliert die erhaltene Flüssigkeit unter vermindertem Druck.

Tetra-n-butylmethylendiamin:

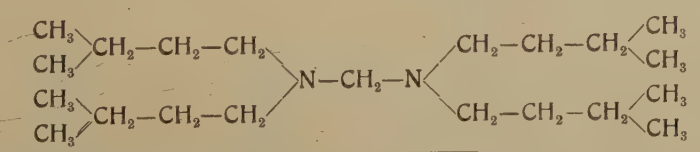


ist eine farblose, bewegliche Flüssigkeit, die bei Atmosphärendruck unzersetzt siedet. Kp. $_{760\ mm}$: 252—254° C; Kp. $_{21\ mm}$: 163° C. Löslich in Alkohol und Aether, wenig löslich in Wasser.

Analyse: $C_{17}H_{38}N_2$

Ber.: C: 75,47%, H: 14,17%, N: 10,36%.
Gef.: C: 75,24%, H: 14,15%, N: 10,40%.

Tetra-isoamylmethylendiamin:



ist eine ölige, in Alkohol und Azeton lösliche Flüssigkeit, die sich beim Erhitzen zwischen 200° und 230° C zersetzt. Kp.$_{11\ mm}$: 165—169° C.

Analyse: $C_{21}H_{46}N_2$

Ber.: C: 77,21%, H: 14,20%, N: 8,58%.
Gef.: C: 78,03%, H: 14,60%, N: 8,78%.
(Die Substanz verpufft beim Verbrennen.)

N-substituierte Aethanolamine[14]) erhält man durch Einleiten von Aethylenoxyd in die wässerige Lösung oder Emulsion bzw. Suspension von primären oder sekundären Aminen. Auf diese Weise werden auch das Allyläthanolamin und das Allyldiäthanolamin leicht gewonnen. Beides sind farblose, in Wasser und Alkohol lösliche Flüssigkeiten, die durch Destillation rein zu erhalten sind.

Allyläthanolamin:

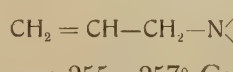
$$CH_2=CH-CH_2-NH-CH_2-CH_2OH;$$

Kp. $_{760\ mm}$: 186—188° C; Kp. $_{19\ mm}$: 92 bis 93° C.

Analyse: $C_5H_{11}ON$:

Ber.: C: 59,35%, H: 10,97%, N: 13,86%.
Gef.: C: 58,96%, H: 11,09%, N: 14,18%.
(Die Substanz verpufft beim Verbrennen.)

Allyldiäthanolamin:



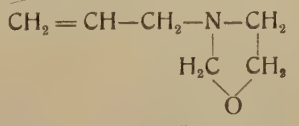
Kp. $_{760\ mm}$: 255—257° C; Kp. $_{18\ mm}$: 154° C.

Analyse: $C_7H_{15}O_2N$:

Ber.: C: 57,88%, H: 10,42%, N: 9,64%.
Gef.: C: 57,47%, H: 10,36%, N: 9,66%.

Durch Umsetzung von Allyläthanolamin mit Paraformaldehyd und Destillation des erhaltenen Produktes entsteht

Allyloxazolidin:



eine Flüssigkeit vom Kp. $_{760\ mm}$: 143bis 145° C, die in Wasser und Alkohol löslich ist.

[13]) S. Kolotow, Ber. Dtsch. chem. Ges. **18**, 611 (1885); L. Henry, Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**, 934 (1893); A. Ehrenberg, J. prakt. Chem. **36**, 118 (1887).

[14]) L. Knorr, Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**, 1071 (1898).

Analyse: $C_6H_{12}ON$:
Ber.: C: 63,10%, H: 10,60%, N: 12,28%.
Gef.: C: 63,11%, H: 10,39%, N: 12,35%.

Zusammenfassung

1. Es wurde gefunden, daß Dialkylaminmethylole, Tetraalkylmethylendiamine und Alkyloxazolidine — Kondensationsprodukte aus Dialkylaminen und Formaldehyd — sich zur Härtung von Gelatine sowie zur Gerbung tierischer Häute eignen. Reaktionsprodukte aus Formaldehyd und Monoalkylaminen bzw. Trialkylaminen besitzen dagegen diese Eigenschaft nicht.

2. Während die Gelatinehärtung durch Formaldehyd zu einem verhältnismäßig spröden Produkt führt, das nur eine sehr geringe Kochbeständigkeit aufweist, erhält man durch Härten der Gelatine mit Dialkylaminmethylolen oder Tetraalkylmethylendiaminen bzw. Alkyloxazolidinen Produkte von einer auffallend hohen Kochbeständigkeit (bis zu 40-stündiger Kochdauer). Bei Verwendung von Alkylalkylolmethylolen bzw. Dialkylolmethylolen wird zugleich mit dem härtenden Stoff eine Weichmacherkomponente an die Gelatine fixiert, wodurch der Gelatine eine mehr oder weniger hohe, graduell variierbare Geschmeidigkeit verliehen wird. Dieser Weichmacher läßt sich also nicht, wie z. B. Glyzerin, aus der Gelatine herauslösen und verliert sich auch nicht im Verlaufe der Zeit.

3. Die neuen Gelatinehärtungs- bzw. Gerbmittel, die zum Teil gleichzeitig weichmachende Wirkung besitzen, lassen sich vielseitig technisch anwenden, worüber später ausführlich berichtet werden wird.

Aus der Hauptversuchsanstalt für Landwirtschaft Weihenstephan, Technische Hochschule München

Die Bodenkörperregel bei Huminsäuren aus Moorböden

Von W. Frömel (Weihenstephan)

*Mit 15 Abbildungen *)*

(Eingegangen am 5. Januar 1945)

Wenn wir einen festen Stoff in einem Lösungsmittel auflösen, dann können zwei Fälle eintreten, je nachdem, ob eine rein molekulare Zerteilung erfolgt, oder ob der Prozeß der Löslichkeit zusammenhängt mit der Bildung eines kolloiden Systems. In dem ersten Falle, der molekularen Zerteilung, ist die Löslichkeit unabhängig von der Menge des Bodenkörpers, im zweiten Falle dagegen, bei den kolloiden Systemen, haben wir eine Löslichkeit, bei der eine Abhängigkeit von der Menge des Bodenkörpers zu finden ist.

Bei der typisch molekularen Löslichkeit kann man jeden Stoff charakterisieren durch eine Konstante, die entweder eine prozentuale, molekulare oder äquivalente Löslichkeit angibt; hier ist die Löslichkeit unabhängig von der Menge des Bodenkörpers, wenn Temperatur und Konzentration des Lösungsmittels gegeben sind und sobald sich das Gleichgewicht eingestellt hat. Ganz anders liegen die Verhältnisse bei den kolloiden Systemen. Hier treten die Erscheinungen der Adsorption und Peptisation auf, und wir stoßen insbesondere auf den Bodenkörpereffekt, d. h. auf die Abhängigkeit der Löslichkeit von der Menge der zu lösenden Substanz, nach Wo. Ostwald (1) „Bodenkörperregel" genannt. Hier haben wir nicht mehr die einfachen Beziehungen wie bei den molekularen Lösungen, sondern der Löslichkeitskoeffizient ist nicht nur abhängig von der Temperatur und der chemischen Natur des Lösungsmittels, sondern von einer Reihe ergänzender Faktoren, darunter in der Hauptsache von der Bodenkörpermenge. Dabei ist zu berücksichtigen, daß bei einem System, in dem sich Gel- und Solzustand nebeneinander befinden, zwischen der flüssigen und der festen Phase nicht mehr die einfachen Gesetze herrschen, wie sie sonst bei heterogenen Systemen durch die Gibbssche Phasenregel gegeben sind. Neben der Menge des Bodenkörpers spielt aber auch die Konzentration des Peptisators eine große Rolle. Es darf seine Konzentration, wenn es ein Elektrolyt ist, nicht zu groß, aber auch nicht zu klein sein, da sonst in beiden Fällen die Aufladung der Teilchen bis auf das sogenannte kritische Potential ausbleibt.

Es sind also eine ganze Reihe von Faktoren, die bei der Auflösung von Kolloiden berücksichtigt werden müssen.

Ueber das Auftreten des Bodenkörpereffekts beim Humus stammt die erste Mitteilung von Ostwald (2). Von seinen Feststellungen sei folgendes hervorgehoben: Es wurde die Löslichkeit von Acidum huminicum Merck in NaOH bei variierender Konzentration und variierender Bodenkörper-

*) Aus technischen und zeitbedingten Schwierigkeiten konnten die Abbildungen 15 bis 21 nicht gebracht werden.

menge untersucht. Aus den mitgeteilten Löslichkeitskurven ergibt sich, daß bei mittleren NaOH-Konzentrationen und mittleren Mengen von Acidum huminicum sowohl Humatbildung als auch typische Peptisation auftritt mit einem Optimum der Solbildung bei etwa 0,01 n-NaOH und etwa 0,22 g Acidum huminicum. Nur bei extrem kleinen und großen Alkalimengen sowie bei einem sehr großen Ueberschuß an Bodenkörper kann man anscheinend von reiner Humatbildung sprechen. Jedenfalls gilt für die Peptisation von Acidum huminicum durch NaOH die in vielen anderen Fällen beobachtete Abhängigkeit der peptisierten Menge von der Menge des Bodenkörpers.

Dieser Befund konnte vom Verfasser (3) für Kasseler Braun bestätigt werden. Die dabei beobachteten Lösungsanomalien regten dazu an, weiter zu untersuchen, wie sich Humusböden bzw. ihre Huminsäure verhalten.

Ueber die Ergebnisse dieser Untersuchungen soll nachfolgend berichtet werden. Hinsichtlich der Bodenkörperregel und ihrer Theorie sei auf das Schrifttum (4), hinsichtlich der Methodik der Untersuchung auf die vorangegangene Arbeit (5) verwiesen.

Als Untersuchungsmaterial dienten folgende Substanzen:

I. a) Moorboden Karolinenfeld,
   b) daraus durch Extraktion mittels NaOH hergestellte Huminsäure,
   c) daraus durch Extraktion mittels NaF-Lösung hergestellte Huminsäure.
II. a) Moorboden Karlshuld,
   b) daraus durch Extraktion mittels NaOH hergestellte Huminsäure,
   c) daraus durch Extraktion mittels NaF-Lösung hergestellte Huminsäure.
III. a) Moorboden Dingolfing,
   b) daraus durch Extraktion mittels NaOH hergestellte Huminsäure,
   c) daraus durch Extraktion mittels NaF-Lösung hergestellte Huminsäure.

Die Herstellung der Huminsäuren wurde bereits früher (6) beschrieben. Ueber die chemischen Daten gibt Tabelle I Auskunft.

Die Meßergebnisse wurden in Tabellen zusammengefaßt, die hier wegen Platzmangel nicht wiedergegeben werden können. Sie sind jederzeit auf Anfrage aus den Akten der Hauptversuchsanstalt zu ersehen. Auf Grund dieser Tabellen sind die Löslichkeitskurven gezeichnet, die in den nachfolgenden Figuren gebracht werden.

Tabelle I

	In der Trockensubstanz			
	Asche Proz.	C Proz.	H Proz.	N Proz.
Karolinenfeld				
Moorboden	3,6	53,40	4,07	0,85
Huminsäure:				
NaF-Extraktion .	0,6	57,50	4,72	1,85
NaOH-Extraktion .	0,2	59,31	4,98	1,79
Karlshuld				
Moorboden	10,5	45,78	4,34	2,17
Huminsäure:				
NaF-Extraktion .	1,2	56,17	4,94	2,88
NaOH-Extraktion .	1,7	55,60	4,64	3,19
Dingolfing				
Moorboden	23,5	26,78	3,38	1,43
Huminsäure:				
NaF-Extraktion .	3,8	55,79	4,54	3,36
NaOH-Extraktion .	8,6	50,52	4,51	3,90

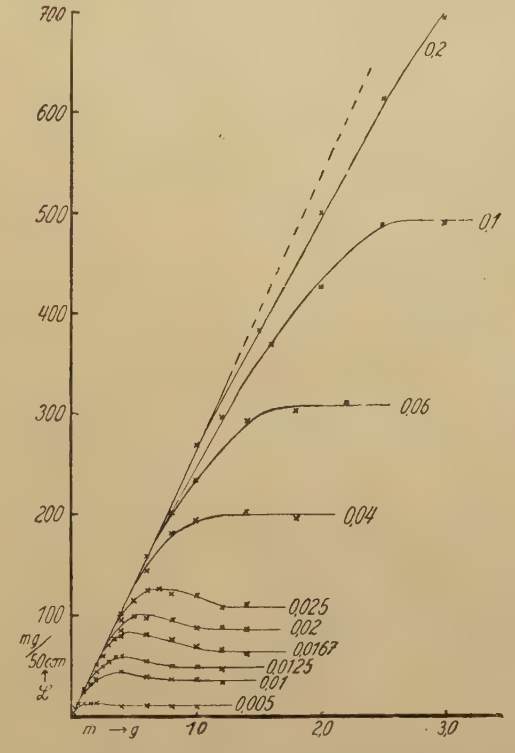


Abb. 1 Moorboden Karolinenfeld Ausgangsmaterial

Die Abb. 1 bezieht sich auf Moorboden Karolinenfeld Ausgangsmaterial. Als Abszisse dient die Anfangs-Bodenkörpermenge, also die Einwaage in Gramm, als Ordinate die Löslichkeit in Milligramm je 50 ccm Lösung. Die Zahlen an den einzelnen Kurven geben die Konzentration der Peptisatorlösung in Mol je Liter an. Dies gilt auch für die nachfolgenden Figuren. Der Abb. 1 ist zu entnehmen, daß im Bereich 0,01 bis 0,025 molar sogenannte Hauben und Löslichkeitsmaxima auftreten, die auf kolloide Löslichkeit oder

Peptisation hinweisen. In diesem Gebiet haben wir also Abhängigkeit von der Bodenkörpermenge. Diese Kurven enden in einer Horizontalen, die die gesättigte Lösung anzeigt. Alle Kurven beginnen mit einem steil ansteigenden, linearen Ast. Außerhalb der eben genannten Grenzen, also bei niedrigen und bei hohen Konzentrationen, z. B. ab 0,04 molar, haben wir die für die molekulardisperse Auflösung typischen Winkelkurven.

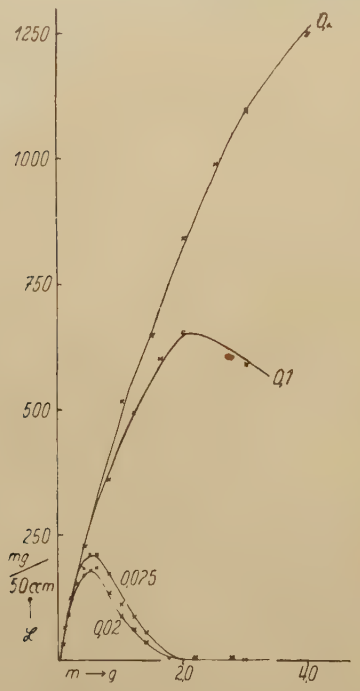


Abb. 2 Moorboden Karolinenfeld Huminsäure NaOH

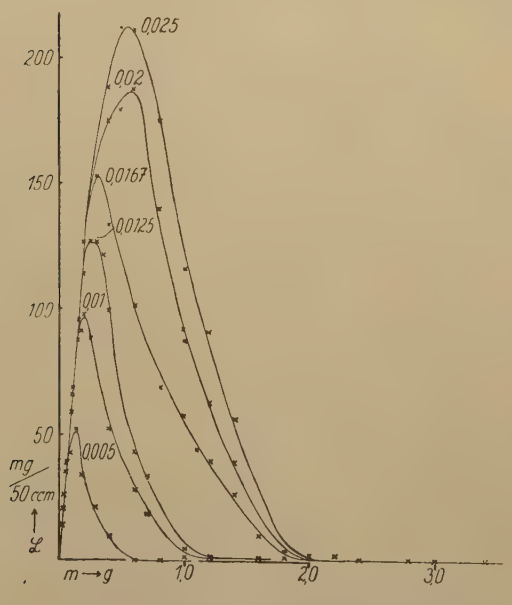


Abb. 3 Moorboden Karolinenfeld Huminsäure NaOH

Die Abb. 2 und 3 bringen die Löslichkeitskurven für die aus Moorboden Karolinenfeld hergestellte Huminsäure NaOH. Hier tritt etwas Neues auf. Zunächst haben wir wieder im Konzentrationsbereich 0,005 bis 0,025 molar die für Peptisation und kolloide Löslichkeit charakteristischen Löslichkeitsmaxima, deren Höhe mit der Konzentration der Peptisatorlösung ansteigt und deren Abszissenlage sich bei höheren Konzentrationen nach relativ höheren Bodenkörpermengen verschiebt, wie bisher immer gefunden. Aber das horizontale Endstück nähert sich stark der Abszisse; die Löslichkeit nimmt also bei höheren Einwaagen immer mehr ab, wie schon rein äußerlich an der Farbe der Lösung zu erkennen ist. Es sei bemerkt, daß die gleiche Erscheinung an den beiden weiteren durch Extraktion mittels NaOH hergestellten Huminsäuren der Moorböden Karlshuld und Dingolfing ebenfalls auftritt. Sie soll daher im Zusammenhang später besprochen werden.

An den Abb. 4 und 5 haben wir die Löslichkeitskurven für Karolinenfeld Huminsäure NaF. Hier ist der Verlauf wieder regelmäßig. Im untersuchten Konzentrationsbereich von 0,005 bis 0,06 erscheinen die Merkmale der Abhängigkeit von der Bodenkörperregel: Steil, linear ansteigender Ast, Löslichkeitsmaximum, dann erst steil, später flacher abfallender Teil und schließlich Endhorizontale, parallel zur Abszissenachse.

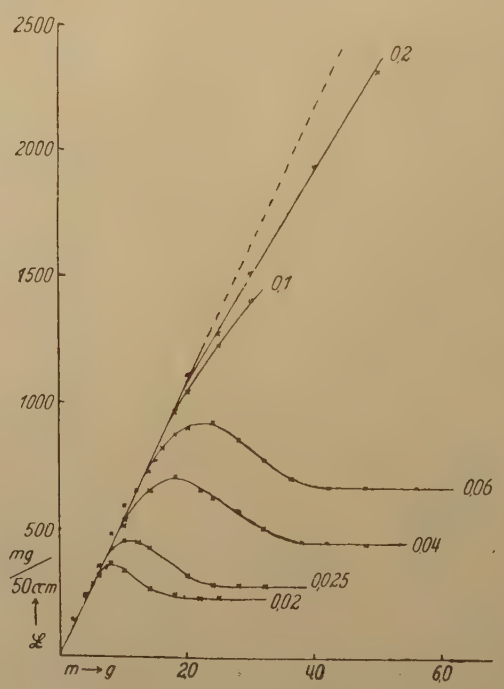


Abb. 4 Moorboden Karolinenfeld Huminsäure NaF

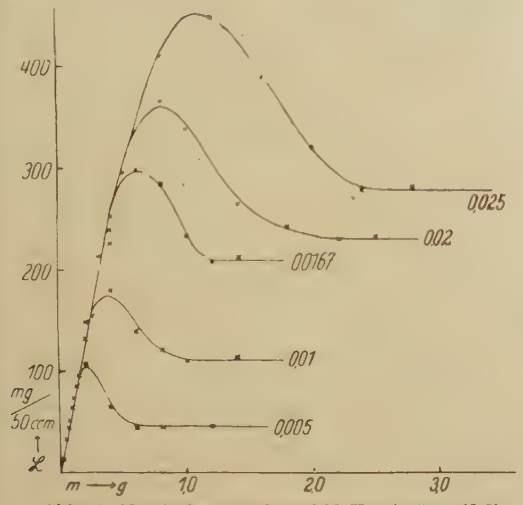


Abb. 5 Moorboden Karolinenfeld Huminsäure NaF

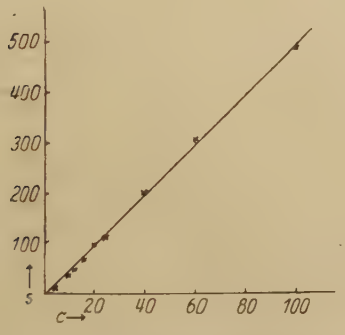


Abb. 6 Moorboden Karolinenfeld Ausgangsmaterial

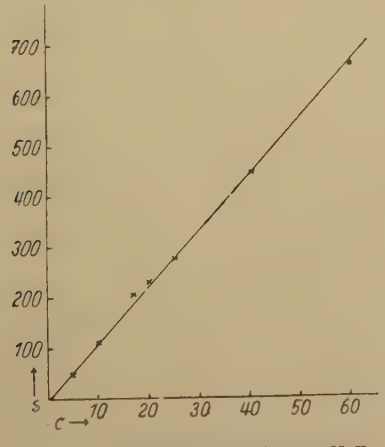


Abb. 7 Karolinenfeld Huminsäure NaF

Daß der Verlauf der Löslichkeitskurven bei Moorboden Karolinenfeld selbst und der Huminsäure NaF völlig regelmäßig im Sinne der Ostwaldschen Bodenkörperregel verläuft, geht auch aus den Abb. 6 und 7 hervor. Es ist nämlich nach Oswald (4) möglich, das einfache chemische Gerüst der Peptisationskurven dadurch zu prüfen, daß man die in den Endhorizontalen auftretenden S-Werte bei verschiedenen Konzentrationen der peptisierenden Lösungen in Beziehung setzt zu den Konzentrationen selbst. Im Falle der gewöhnlichen chemischen Auflösungsreaktion muß der aufgelöste Teil proportional der Konzentration der Peptisatorlösung sein. In beiden Fällen nun resultiert die von der Theorie geforderte gerade Linie.

Zusammenfassend darf also für Moorboden Karolinenfeld und die daraus hergestellten Huminsäuren gefolgert werden: Bei mittleren Konzentrationen und mittleren Bodenkörpermengen zeigen die Substanzen kolloide Löslichkeit und Abhängigkeit von der Bodenkörpermenge. Im Falle der Huminsäure NaOH nimmt die Löslichkeit bei höheren Einwaagen stark bis fast auf Null ab.

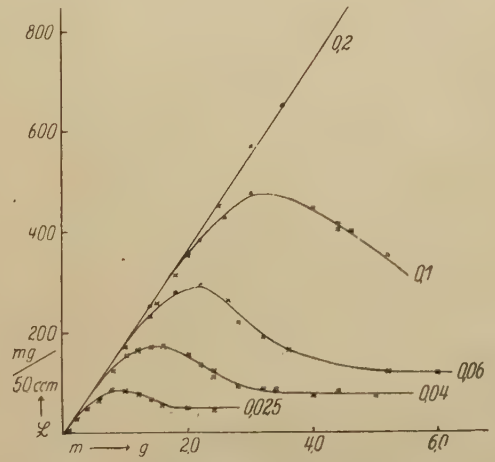


Abb. 8 Moorboden Karlshuld Ausgangsmaterial

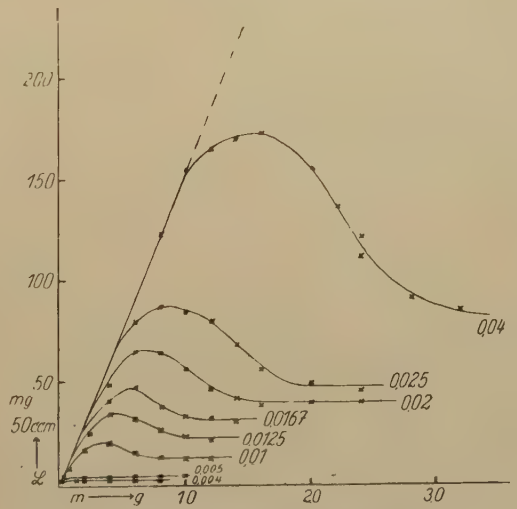


Abb. 9 Moorboden Karlshuld Ausgangsmaterial

Bei Moorboden Karlshuld (Abb. 8 und 9) haben wir zwischen 0,01 und 0,1 molar Peptisationskurven mit ihren vorstehend beschriebenen Eigenschaften. Unterhalb 0,01 tritt die die molekulardisperse Dissolution kennzeichnende Winkelkurve auf; bei den höchsten untersuchten Konzentrationen wurde sie noch nicht erreicht.

Die Huminsäure NaOH des Moorbodens Karlshuld (Abb. 10) hat ähnliche Peptisationskurven wie die gleiche Huminsäure des Moorbodens Karolinenfeld. Auch hier tritt wieder bei höheren Einwaagen stark verminderte Löslichkeit auf, die Endhorizontalen nähern sich stark der Abszisse. Das gilt für den gesamten untersuchten Konzentrationsbereich von 0,005 bis 0,025 molar.

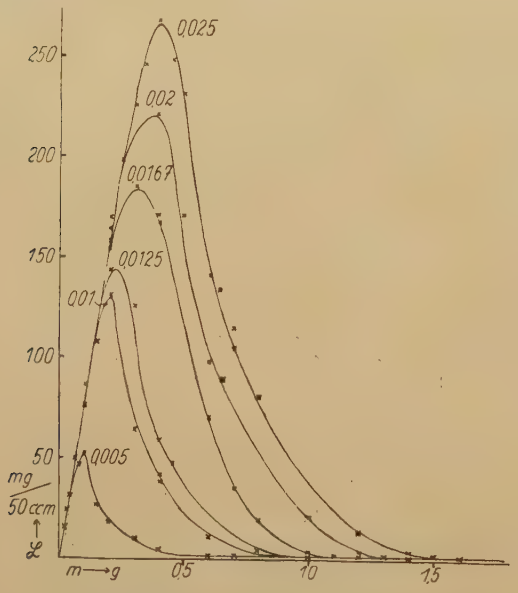


Abb. 10 Moorboden Karlshuld Huminsäure NaOH

Dagegen ist die Huminsäure NaF des Moorbodens Karlshuld in ihren Löslichkeitskurven (Abb. 11 und 12) wieder regelmäßig. Die mit ihrem geradlinig ansteigenden Ast, Löslichkeitsmaximum, abfallenden Teil charakterisierten Peptisationskurven haben ihre Endhorizontalen in gesetzmäßigen Abständen von der Abszisse.

Dies wird wieder bestätigt durch die in den Abb. 13 und 14 wiedergegebene Kontrolle. Die graphische Gegenüberstellung der S-Werte mit den Konzentrationen ergibt sowohl für Moorboden Karshuld Ausgangsmaterial als auch für Karlshuld Huminsäure NaF eine gerade Linie.

Der dritte der untersuchten Moorböden, Dingolfing, zeigt die in Abb. 15[1]) verzeichneten

[1]) s. hierzu Anm. S. 166.

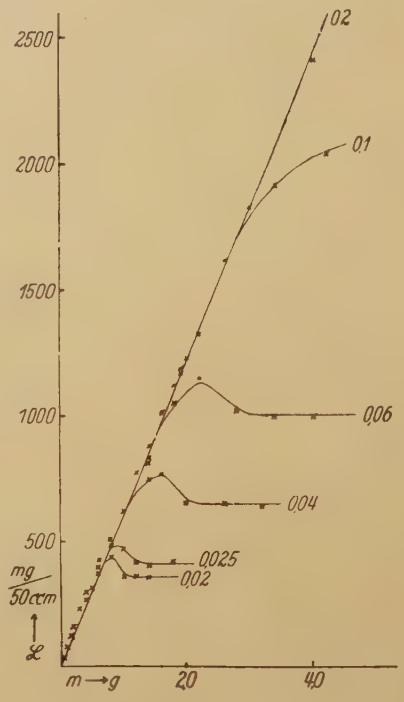


Abb. 11 Moorboden Karlshuld Huminsäure NaF

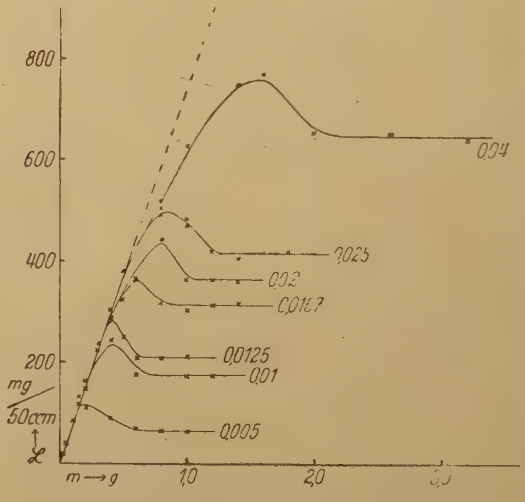


Abb. 12 Moorboden Karlshuld Huminsäure NaF

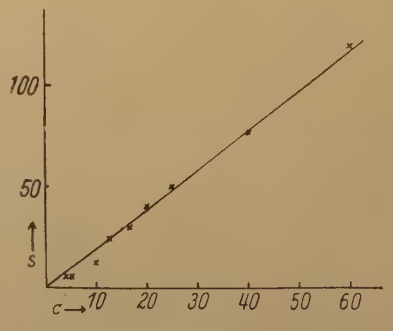


Abb. 13 Moorboden Karlshuld Ausgangsmaterial

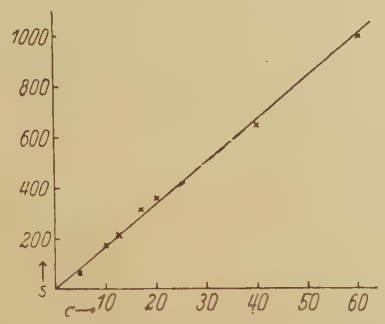


Abb. 14 Karlshuld Huminsäure NaF

Löslichkeitskurven. Alle Kurven von 0,005 bis 0,1 molar sind Winkelkurven, d. h. wir haben in diesem Gebiet molekulardisperse Auflösung. Der ansteigende Ast ist nicht streng linear, sondern etwas konkav zur Abszissenachse gekrümmt.

Die zugehörige Huminsäure NaOH (Abbildungen 16 und 17) hat wieder den bereits bei den Huminsäuren NaOH der Moorböden Karolinenfeld und Karlshuld gefundenen Verlauf. Deutlich erkennbar ist dies für die Konzentrationen von 0,025 bis 0,1 molar, während 0,005 und 0,01 molar in Endhorizontalen ausmünden, die weiter entfernt von der Abszisse liegen. Es scheint also ein Konzentrationsgebiet zu existieren, in dem die Löslichkeit nicht so stark herabsinkt.

In den Abb. 18 und 19, die sich auf Huminsäure NaF des Moorbodens Dingolfing beziehen, treten uns wieder regelmäßige Peptisationskurven entgegen. Von 0,005 bis 0,08 molar sind es die Hauben mit ihren Löslichkeitsmaxima, die die kolloide Löslichkeit und Abhängigkeit von der Bodenkörpermenge anzeigen. Von den höheren Konzentrationen hat 0,1 molar die Winkelkurve, die der molekulardispersen Dissolution eigen ist.

Die Abb. 20 und 21 schließlich bringen die Kontrolle für Moorboden Dingolfing und Dingolfing Huminsäure NaF. In beiden Fällen zeigen die resultierenden Geraden an, daß die Endkonzentrationen S der Lösungen sich proportional der Konzentrationen des Peptisatorlösungsmittels vergrößern.

Während alle hier aufgezeichneten Erscheinungen mit der Bodenkörperregel erklärt werden können, bleibt noch übrig, für das unterschiedliche Verhalten der drei untersuchten Huminsäuren NaOH eine Deutung zu finden. Zunächst sei darauf aufmerksam gemacht, daß die Abweichungen nur bei den durch Extraktion mittels NaOH hergestellten Huminsäuren auftreten. Die Huminsäuren der NaF-Extraktion zeigen ganz regelmäßiges Verhalten im Sinne der Bodenkörperregel. Es dürfte daher anzunehmen sein, daß in der Natronlauge die Ursache zu suchen sein wird. Bereits von Springer (7) wurde beobachtet, daß isolierte Huminsäure sich in Natronlauge verändert. Scheele und Steinke (8) haben außerdem eine durch Natronlauge hervorgerufene Aufspaltung des Humatmoleküls nachgewiesen. Nach Jung (9) sind die Huminsäuren, die als Zwischenstufen bei der natürlichen Umwandlung und Zersetzung organischer Naturstoffe angesehen werden, in ihrem Zustand hochmolekulare Stoffe, die möglicherweise durch Kondensation phenolkarbonsäureähnlicher Grundkörper entstehen. Die durch Laugen hervorgerufene Aufspaltung ist dann vielleicht eine Spaltung veresterter Bestandteile. Andererseits neigen ja bekanntlich phenolartige Stoffe leicht zur Bildung harziger Kondensationsprodukte. Bei derartigen Kondensationsreaktionen verschwinden lyophile Karboxyl- und phenolische OH-Gruppen. Die durch die alkalische Extraktion hervorgerufene Abnahme dissoziierender Gruppen wäre dann auf eine derartig verharzende Kondensation zurückzuführen. Man könnte also an die Entstehung eines schwerlöslichen Stoffes denken, doch dürfte die Annahme des Auftretens von Mischkörpern kaum Berechtigung haben, da nach Haller (10) die Maximumkurven allein aus der Mischkörpernatur des Bodenkörpers nicht erklärt werden können. Es besteht aber auch die Möglichkeit, daß gegenüber steigenden Bodenkörpermengen die Konzentration nicht mehr ausreicht, das Sol bis zum kritischen Potential aufzuladen, oder daß in dem Gel selbst vielleicht durch Quellung Veränderungen hervorgerufen werden, etwa im Sinne der von Ostwald und Kestenbaum (11) aufgezeichneten Veränderungen der Gelatine in Wasser.

Am meisten aber dürfte die Ansicht für sich haben, daß die Natronlauge als Elektrolyt eine Entladung der Teilchen und damit eine Flockung herbeiführt. Auf gewisse ähnliche Anomalien wies auch Hock (12) hin. Nach ihm zeigen Schwarzerde und Podsolboden ein verschiedenes Verhalten, was auch schon Springer früher (13) gefunden hatte. Die Schwarzerde ergibt bei Zunahme der Laugekonzentration eine merkliche Abnahme der Lichtabsorption, beim Podsolboden ist dies nicht der Fall. Während nun Springer die beim Verdünnen der Extraktionslösung beobachtete Farbvertiefung auf zunehmende Peptisation zurückführt, sieht Hock die Ur-

sache in der großen Elektrolytempfindlichkeit der Schwarzerde-Huminsäure, da auch Laugen von einer bestimmten Konzentration an flockend wirken und der Schwellenwert, bei dem die Koagulation ausgelöst wird, von der Elektrolytkonzentration abhängig ist. Daß bei Zugabe von Laugen höherer Konzentration Flockungen von Grauhuminsäuren auftreten, wird auch von Springer (14) berichtet.

Da man nach v. Buzágh (15) die Ursache der Bodenkörperabhängigkeit nicht nur in der Variation der spezifischen Adsorption allein, sondern auch in anderen Faktoren suchen muß, könnte der Grund für das eben geschilderte abweichende Verhalten auch in den Relationen liegen, die zwischen den Teilchen vorhanden sind und die bei verschiedenen Konzentrationen verschieden zur Geltung gelangen.

Hierzu sei noch erwähnt, daß von Verstraete (16) über Abweichungen von den bekannten Bodenkörperkurventypen berichtet wird. Bei der Löslichkeit des Saponins in Aethylalkohol wurde ein Maximum, ein Minimum und ein Wiederansteigen der Löslichkeit beobachtet, wobei nicht die chemische Struktur des Kolloids maßgebend sein soll, sondern die physikalischen Eigenschaften des Lösungsmittels.

Wesentlich wichtiger als das unterschiedliche Verhalten der Huminsäuren NaOH erscheint aber als Ergebnis der vorstehend beschriebenen Untersuchungen folgendes:

Zur kolorimetrischen und oxydimetrischen Messung werden die zu untersuchenden Humusstoffe einer Extraktion unterworfen. Das geschieht üblich in der Weise, daß eine bestimmte Menge Boden mit einer bestimmten Menge Lösungsmittel einer bestimmten Konzentration geschüttelt wird bis Sättigung eingetreten ist. Angenommen wir haben nun zwei verschiedene Böden, von denen der eine in der bestimmten Menge, die extrahiert werden soll, A Gramm Huminsäure, der andere in dem gleichen Quantum B Gramm enthalten soll. Diese sollen den Anfangsbodenkörpermengen der Punkte A und B der Zeichnung Abb. 22 entsprechen. Dabei soll zur Vereinfachung der Betrachtung von einer Beeinflussung durch andere noch vorhandene Gemengteile abgesehen werden. Diese beiden gleichen Mengen Böden mit A bzw. B Gramm Huminsäure sollen nun mit einem Lösungsmittel bis zum Sättigungsgleichgewicht geschüttelt werden, und zwar soll die Löslichkeit bei der benutzten Konzentration der in der Zeichnung schematisch wiedergegebene Löslichkeitskurve entsprechen. Dann resultiert im Falle des Bodenkörpers A eine Löslichkeit, die dem Punkte C der Löslichkeitskurve entspricht und im Falle des Bodenkörpers B eine Löslichkeit, die in der Zeichnung durch den Punkt D gekennzeichnet ist. In beiden Fällen ist die Löslichkeit gleich und durch den Punkt E auf der Ordinate festgelegt.

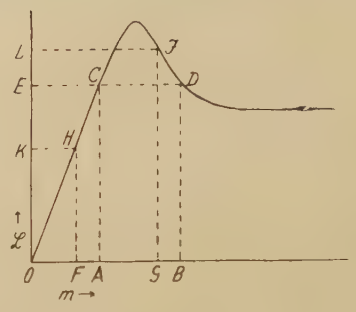


Abb. 22

Für beide Böden mit ganz verschiedenen Huminsäuremengen erhalten wir also eine Lösung mit gleichem Gehalt. Es ist also unmöglich, die durch eine einzige Extraktion gelöste Huminsäure in richtige Beziehung zur Menge der in dem Boden vorhandenen Huminsäure zu setzen, wenn bei dem gegebenen Ansatzverhältnis die Löslichkeitskurve dem Gebiet der Peptisation angehört. Aber auch wenn wir nach der ersten Extraktion eine Trennung zwischen Lösung und Bodenkörper herbeiführen und letzteren einer abermaligen Extraktion mit dem Lösungsmittel gleicher Konzentration unterwerfen, wird es nicht möglich sein, eine einfache Proportionalität zwischen dem Gehalt der Lösung und der Menge Huminsäure im Bodenkörper zu konstruieren, solange wir uns in den Grenzen der durch die Haube und das Löslichkeitsmaximum charakterisierten Peptisationskurve befinden.

Es wird beispielsweise durch eine zweite Extraktion folgendes eintreten: Angenommen, die durch OE wiedergegebenen gelösten Milligramm Huminsäure entsprechen auf der Abszisse den Strecken AF und BG, die natürlich beide gleich sind. Wir extrahieren also bei der zweiten Extraktion im ersten Fall einen Bodenkörper mit OF Gramm Huminsäure und im zweiten mit OG Gramm. Wenn wir das Lösungsmittel gleicher Konzentration verwenden, entsprechen den Abszissenpunkten auf der Löslichkeitskurve die Löslichkeiten H und J, d. h. auf der Ordinatenachse K und L. Jetzt sind zwar die erhaltenen Lösungen für die verschiedenen Bodenkörpermengen auch verschieden, aber von

einer Proportion kann keine Rede sein, und daran ändert sich auch nichts, wenn wir die Extraktion noch weiter fortsetzen.

In diesem Falle ist es also unmöglich, die erhaltenen kolorimetrischen und oxydimetrischen Daten in Beziehung zu setzen zum Huminsäuregehalt der Böden. Es ist wohl nicht von der Hand zu weisen, daß bei der Untersuchung von Böden solche Verhältnisse auftreten können, und es dürften viele Unstimmigkeiten in der kolorimetrischen und oxydimetrischen Messung in der Bodenkörperregel ihre Ursache haben.

Hierzu sei noch auf folgendes hingewiesen: Nach Springer (17) stellt die aus kolorimetrischen und oxydimetrischen Daten ermittelte Humifizierungszahl HZ den prozentischen Gehalt der organischen Substanz an alkalilöslichen, färbenden Stoffen (Huminsäuren nebst Vor- und Uebergangsstufen) dar. Ihre Größe hängt sowohl von der Menge der alkalilöslichen Stoffe als auch von ihrer Farbtiefe ab. Der genannte Verfasser mahnt zu einer gewissen Vorsicht in der Auswertung der Farbtonwerte und ist (allerdings aus anderen Gründen) der Ansicht, daß es nicht unbedenklich ist, aus dem Farbmerkmal allein ohne Hinzuziehung quantitativer, die Umwandlung der Humuskörper in ihrem ganzen Aufbau erfassender Verfahren, den Humuszustand erschöpfend und einwandfrei kennzeichnen zu wollen.

In einer späteren Arbeit weist Springer (18) darauf hin, daß streng genommen eine Auswertung der Farbtiefen nach Mengenverhältnissen nicht angängig ist, sondern nur in Form von Humifizierungszahlen, da die durch Lauge ermittelten Farbwerte von der Bindungsart stark abhängig sind und keine Aussagen über die Mengenverhältnisse der vorhandenen Huminsäuren erlauben. Die Farbintensitäten der Humuskörper seien je nach dem Entwicklungsstadium (Reifegrad) verschieden hoch, gleiche Farbtiefenwerte bedeuteten also durchaus nicht immer gleiche Mengen Huminsäuren. Es darf auf Grund des experimentellen Befundes noch hinzugefügt werden, daß auch qualitativ gleiche Huminsäuren bei verschiedenen Mengenverhältnissen gleiche kolorimetrische Werte ergeben können, wenn ihre Löslichkeit innerhalb des Gebietes der durch die Hauben und das Peptisationsmaximum gekennzeichneten Löslichkeitskurven liegt.

Das gleiche Bild ergibt sich aus Beobachtungen von Hock. Nach ihm (19) soll die Methode der Stabilitätszahlermittlung keineswegs den Anspruch einer rein quantitativen Humusbestimmung erheben, sondern vielmehr mit einfachen Mitteln und geringem Zeitaufwand die Beurteilung der Humusform nach allgemeinen Gesichtspunkten ermöglichen. Dabei ist das Verhältnis von Boden zu Lösung bestimmend für die zu erwartende Farbtiefe. Aus den von ihm in dem Konzentrationsbereich von 0,01 bis 1,0proz. Natronlauge angegebenen Zahlen geht unzweideutig die Abhängigkeit der Löslichkeit von der Bodenkörperregel hervor. Nach Hock (20) ist es wichtig, daß die Konzentrationsverhältnisse konstant sind und daß die Huminsäurekonzentration sich in gewissen Grenzen bewegt. Werden diese Voraussetzungen nicht eingehalten, so erhält man schwankende Vergleichswerte bei sonst sehr guter Uebereinstimmung, alles Beobachtungen, die sich unschwer aus der Bodenkörperregel erklären lassen.

Zusammenfassung

1. Von drei Moorböden: Karolinenfeld, Karlshuld und Dingolfing, sowie von aus diesen durch Extraktion mittels Natronlauge bzw. NaF-Lösung hergestellten Huminsäuren wurde die Löslichkeit in Natronlauge variierender Konzentration untersucht. Die Ergebnisse wurden in Löslichkeitskurven wiedergegeben.
2. Von den Ausgangsböden folgen Karolinenfeld und Karlshuld in ihren Löslichkeiten der Bodenkörperregel, während Dingolfing in dem untersuchten Konzentrationsbereich die für molekulardisperse Auflösung typische Winkelkurve zeigt.
3. Die Huminsäuren der NaF-Extraktion haben regelmäßige Peptisationskurven bei mittleren Bodenkörpermengen und mittleren Lösungsmittelkonzentrationen gemäß der Bodenkörperregel.
4. Die Löslichkeitskurven für die Huminsäuren der NaOH-Reihe weichen von den übrigen Kurven insofern ab, als ihre Endhorizontalen sich sehr stark der Abszisse nähern, d. h. die Löslichkeit nimmt mit steigenden Einwaagen ab. Es wird versucht, hierfür eine Deutung zu finden.
5. Es werden die Folgerungen besprochen, die aus dem experimentellen Befund für die Extraktion und die kolorimetrischen Messungen zu ziehen sind.

Schrifttum

1. Wo. Ostwald u. W. Rödiger, Studien zur Bodenkörperregel, I. Kolloid-Z. **49**, 314 (1929).
2. Wo. Ostwald u. W. Rödiger, Über Dissolution und Peptisation von Humussäure durch Natronlauge. Kolloid-Z. **43**, 225 (1927).

3. W. Frömel, Über Lösungsanomalien bei Huminsäuren. Bodenkunde u. Pflanzenernährg. (im Druck).
4. Wo. Ostwald, Zur Theorie der Bodenkörperregel. Kolloid-Z. **43**, 249 (1927).
5. W. Frömel, Die Bodenkörperregel bei der Löslichkeit von Acidum huminicum, Kasseler Braun und ihren Huminsäuren. Bodenkunde u. Pflanzenernährg. (im Druck).
6. W. Frömel, Über Humus und Huminsäuren. Landw. Jb. **92**, 94 (1942).
7. U. Springer, Neuere Methoden zur Untersuchung der organischen Substanz im Boden und ihre Anwendung auf Bodentypen und Humusformen. Z. Pflanzenernährg., Düng., Bodenkunde Abt. A **22**, 135 (1931).
8. W. Scheele u. L. Steinke, Über Humussäuren. IV. Mitteilung. Kolloid-Z. **77**, 312 (1936).
9. E. Jung, Physikalisch-chemische Untersuchung an Braun-Huminsäuren. Bodenkunde u. Pflanzenernährg. **9/10**, 248 (1938).
10. W. Haller, Über die Löslichkeit von Mischkörpern. Kolloid-Z. **55**, 6 (1931).
11. Wo. Ostwald u. P. P. Kestenbaum, Über Bodenkörperbeziehungen bei der Quellung. Kolloid-Beih. **29**, 1 (1929).
12. A. Hock, Grundsätzliches bei Farbmessungen in Humuslösungen. Bodenkunde u. Pflanzenernährg. **7**, 279 (1938).
13. U. Springer, Zur Kenntnis einiger bekannter Handelshumusdüngemittel, ein Beitrag zu ihrer Beurteilung und Bewertung. Bodenkunde u. Pflanzenernährg. **3**, 139 (1937).
14. U. Springer, Zur Methodik der Stallmistuntersuchung. Bodenkunde u. Pflanzenernährg. **12**, 84 (1939).
15. A. v. Buzagh, Zur Theorie der Bodenkörperregel. Kolloid-Z. **46**, 178 (1928).
16. E. O. K. Verstraete, Über Löslichkeitsanomalien und einen neuen Typus der Bodenkörperregel. Kolloid-Z. **104**, 96 (1943).
17. U. Springer, Der heutige Stand der Humusuntersuchungsmethodik mit besonderer Berücksichtigung der Trennung, Bestimmung und Charakterisierung der Huminsäuretypen und ihre Anwendung auf charakteristische Humusformen. Bodenkunde u. Pflanzenernährg. **6**, 312 (1938).
18. U. Springer, Mehrjährige Beobachtungen über den Abbau und die Humifizierung organischer Stoffe im Boden. Von O. Siegel. Bodenkunde u. Pflanzenernährg. **26**, 292 (1942).
19. A. Hock, Weitere Untersuchungen zur Humuscharakterisierung im Boden. Bodenkunde u. Pflanzenernährg. **5**, 1 (1937).
20. A. Hock, Huminsäurebestimmungen mittels Oxydimetrie. Bodenkunde u. Pflanzenernährg. **13**, 118 (1939).

Die mechanischen Vorgänge beim Spinnprozeß des Kupferkunstseide-Streckspinnverfahrens

Teil A

Von Viktor Elsaesser (Dahlerhöh)

i. Fa. J. P. Bemberg A. G. Wuppertal-Oberbarmen

Mit 5 Abbildungen

(Eingegangen am 12. 7. 1948)

Inhalts-Übersicht:

Teil A

I. Das Kupfer-Streckspinnverfahren
1. Vorbemerkung
2. Definition der „Mechanik des Spinnvorgangs"
3. Kurze Beschreibung des Spinnverfahrens
4. Festigkeit und Faserstruktur

II. Die Grundlagen der Mechanik des Spinnvorgangs
1. Die grundlegenden Gleichungen und die Bestimmung der mechanischen Größen des Spinnvorganges
2. Die Meßmethoden
3. Die Spinnbedingungen
4. Die Versuchsreihen
5. Die Festigkeitsbestimmungen

Teil B

III. Allgemeine Gesetzmäßigkeiten, aus welchen die Hypothesen der Inhomogenität der Faserquerschnittsstruktur und der Existenz eines für die Ausbildung der Faserstruktur optimalen Koagulationszustandes folgen
1. Die Kennlinien, die Verläufe der übrigen mechanischen Größen und die Begrenzung der Spinngeschwindigkeit durch Entstehung von Faserbrüchen
2. Die Reißfestigkeit und die Spinnbedingungen

IV. Der optimale Koagulationszustand und die Querschnittsstruktur der Faser
1. Vorbemerkung
2. Versuche an querschnittshomogenen Fasern
3. Der optimale Koagulationszustand
4. Festigkeit und Zugspannung im optimalen Zustand; die inhomogene Struktur des Faserquerschnitts

Teil C

V. Die Faserquerschnittsstruktur am fertigen Faden
1. Die Umwandlung der Querschnittsstruktur vom optimalen Zustand bis zum Trichterende
2. Weitere Indizien für die Struktur-Hypothese
3. Die Beeinflussung der Strukturbildung durch die Höhe der Zugspannung im optimalen Zustand $\sigma_{(\mu_g)}$
4. Folgerungen

VI. Weitere Gesetzmäßigkeiten
1. Die Zuverlässigkeit der Meßergebnisse
2. Die Abhängigkeit einiger mechanischer Größen im optimalen Zustand von der Fällwassertemperatur
3. Die Zugspannung σ (μ_g) und der Deformationsfaktor A

VII. Zusammenfassung

1. Zusammenfassende Darstellung der wichtigsten Gesetzmäßigkeiten an Hand von Kurvenblättern.
2. Kurz zusammengefaßtes Gesamtergebnis.

I. Das Kupferstreckspinnverfahren

1. Vorbemerkung

Das Kupferstreckspinnverfahren, in seinen wesentlichen Elementen durch die Patente von Thiele gegeben, ist durch die J. P. Bemberg A. G. kurz vor dem ersten Weltkrieg bis zur Fabrikationsreife durchgebildet worden. In den ersten Jahren nach Beendigung des Krieges erfolgte eine ungemein rasche Entwicklung, da das Produkt wegen seiner für die damalige Zeit ungewöhnlich guten Eigenschaften stark begehrt wurde.

Tatsächlich überragte zu jener Zeit die „Bemberg"- oder „Adlerseide" die anderen Kunstseidearten erheblich und zwar sowohl in Bezug auf die Reißfestigkeit, insbesondere die verhältnismäßig hohe Naß-Festigkeit, als auch hinsichtlich der Feinheit der Einzelfasern und des äußeren Aussehens, wodurch sie in die Nähe der echten Seide rückte, während die damalige Viskose-Kunstseide mit ihrem hohen Glanz und ihren groben Fasern für viele Zwecke zu sehr nach einem Ersatzprodukt aussah.

Diese guten Eigenschaften der Bemberg-Kunstseide brachten ihr trotz ihres verhältnismäßig hohen Preises rasch einen festen Platz in der Textilindustrie ein und sicherten ihr vor allem die Domäne des feinen Damenstrumpfs, bei dem alle diese Eigenschaften besonders geschätzt und erforderlich waren.

Die Aufgaben der Versuchs-Laboratorien lagen zu jener Zeit vorzugsweise auf den Gebieten, die durch Wünsche und Reklamationen der Verarbeiter umrissen waren und also etwa die Vermeidung von Ungleichmäßigkeiten im Fadentiter und in der Anfärbbarkeit oder auch im „Griff" betrafen, sowie natürlich auf dem Gebiet der Verbilligung der Herstellung. Die textilen Eigenschaten der Faser selbst, also Festigkeit, Elastizität und Dehnung, Weichheit und anderes waren vorläufig ausreichend, so daß das Bedürfnis zu ihrer Verbesserung noch nicht vorhanden war und dementsprechend dieses Gebiet auch weniger intensiv bearbeitet wurde. Zur damaligen Zeit stak auch die Zelluloseforschung noch in den Kinderschuhen, es gab noch keine gutbegründete Theorie über das Zellulosemolekül. Man hatte allgemein die ganz natürliche Vorstellung, daß die verhältnismäßig hohe Festigkeit der Bemberg-Kunstseide eine Folge des Streckspinnverfahrens sei, d. h. daß durch das Ausziehen der Spinnmasse zu sehr feinen Fasern bei langsamer Koagulation die Lagerung der Zellulose-Bausteine so beeinflußt würde, daß die intermolekularen Kräfte zu größerer Wirkung kämen.

Erst die Fortschritte, welche in der Herstellung der Viskose-Kunstseide einsetzten, und das Auftauchen der hochfesten vollsynthetischen Fasern rückte für die Kupferseide das Problem der Festigkeitssteigerung in den Vordergrund.

Während die anderen Kunstseidearten bezüglich der Festigkeit große Fortschritte machten, waren der Kupferseide nur verhältnismäßig bescheidene Verbesserungen gelungen und diese konnten nicht voll ausgenutzt werden, weil in den Jahren vor dem zweiten Weltkrieg und während desselben nicht mehr die Rohstoffe zur Verfügung standen, die für höchste Qualität erforderlich sind. Und noch in einem zweiten, rein wirtschaftlichen Punkt waren bisher dem Kupferverfahren verhältnismäßig enge Grenzen gesetzt, nämlich in der Spinngeschwindigkeit. Auch hierin sind natürlich Fortschritte gemacht worden, doch nicht in dem Maße, das wünschenswert gewesen wäre, um den verhältnismäßig großen Spinnmaschinenpark und den dazu nötigen Raum im Interesse einer größeren Wirtschaftlichkeit genügend verringern zu können. Jedenfalls bleibt die Spinngeschwindigkeit beim Bembergverfahren zur Zeit noch hinter der bei anderen Verfahren üblichen zurück und das fällt um so mehr ins Gewicht, als die Hauptproduktion der Kupferseide von jeher die feineren Titer waren, die Anzahl der Spinnstellen also schon deshalb groß ist. Erhöhung der Reißfestigkeit und Spinngeschwindigkeit wurden also die Hauptprobleme der Forschung für die Kupferseide.

2. Definition der „Mechanik des Spinnvorgangs"

Als Ursachen für die bisherigen Beschränkungen kommen grundsätzlich zwei Hauptgruppen in Frage, nämlich eine vorwiegend chemische und eine vorwiegend mechanische. Es kann nämlich das Koagulationsverfahren selbst sein, welches hemmend auf die Ausbildung einer für hohe Festigkeit erforderlichen molekularen Struktur wirkt, oder es kann eine durch das Streckspinnverfahren begründete Begrenzung der höchstmöglichen Zugspannung sein (worauf das Auftreten der Faserbrüche im Spinnapparat bei höherer Spinngeschwindigkeit hinweist), welche die Erzielung sowohl höherer Festigkeit als auch höherer Spinngeschwindigkeit verhindert, oder auch die Ausbildung einer ungleichmäßigen Querschnittsstrukter der Faser, hervorgerufen durch die Art der Koagulation (langsame Diffusion des Lösungsmittels durch die Faseroberfläche) und die Reibung der Faser an der sie umgebenden Flüssigkeit.

Wir beschäftigen uns in der vorliegenden Arbeit ausschließlich mit der mechanischen Ursachengruppe. Der Spinnvorgang ist bei der Kupferseide eine Kombination zwischen chemischen und mechanischen Vorgängen; es scheint richtig, zuerst den mechanischen Teil genau zu untersuchen, ehe man an die weit grundlegendere Aenderung des Chemismus herantritt.

Außerdem läßt — nach dem oben gesagten — die mechanische Untersuchung die Hoffnung zu, daß sie nicht nur gestattet, die Ursachen der Begrenzung von Festigkeit und Spinngeschwindigkeit wenigstens teilweise aufzudecken, sondern auch Mittel und Wege anzugeben, dieselben auszuschalten.

Der Mechanismus des Spinnverfahrens beim Streckspinnen ist gekennzeichnet durch die Deformierung einer plastischen Masse unter der Einwirkung einer Zugspannung, wobei sich sowohl die Plastizität oder Viskosität der Masse als auch die an derselben angreifende Zugspannung während des Durchlaufs der Masse durch den Spinnapparat verändert.

Die quantitative Beschreibung des Verlaufs dieser beiden Größen von der Spinndüse bis zum Ende des Spinnapparates ist also der Inhalt einer „Mechanik des Spinnvorgangs".

Es ist klar, daß sich während des Spinnvorgangs auch die chemische Zusammensetzung der Fasermasse ändert, und zwar infolge der Diffusion des Lösungsmittels; doch ist diese chemische Veränderung bei unserer Betrachtungsweise nur insofern von Bedeutung, als sie eindeutig Hand in Hand geht mit einer Aenderung der Viskosität und einer Aenderung des Volumens der Masse. Diese beiden Größen kommen also allein in Betracht, soweit sie von chemischen Aenderungen der Fasermassen bedingt sind. Mechanisch interessieren weiter die Aenderung des Faserdurchmessers bzw. -Querschnitts, hervorgerufen durch die an der aus kreisrundem Querschnitt austretenden Spinnmasse angreifenden Zugspannung, sowie die Aenderung der Geschwindigkeit der Fasermasse im Spinnapparat, d. h. von der Spinndüse bis zum Ende des Spinnapparats.

3. Kurze Beschreibung des Spinnverfahrens

Zum besseren Verständnis sei nun an dieser Stelle eine kurze Beschreibung des Kupferstreckspinnverfahrens eingefügt.

Zellulose von möglichst hoher chemischer Reinheit und einem durch Erfahrung ermittelten mittleren Polymerisationsgrad wird in Kupferoxydammoniak aufgelöst. Die entlüftete, spinnfertige Lösung enthält in der Regel 8—9% Zellulose und ist sehr zähflüssig. Ihre Viskosität beträgt nach der Kugelfallmethode zwischen 2000 und 2500 Poisen.

Die für eine bestimmte Fadenstärke und bestimmte Spinngeschwindigkeit dosierte Lösung tritt aus einer Spinnbrause, die mit einer der gewünschten Fadenstärke angepaßten Zahl von Löchern mit meist 0,8 mm Durchmesser versehen ist, in den Spinnapparat A (Spinntrichter), der von entlüftetem warmem Wasser (Fällwasser) durchflossen wird (Abb. 1).

Dabei diffundiert aus dem Faserbündel langsam das Ammoniak und ein Teil des Kupfers, wobei die statische Viskosität der Spinnmasse ständig wächst.

Zusammen mit dem Fällwasser tritt das Faserbündel dann aus dem Trichter aus und wird durch das Umlenkorgan B vom Wasserstrahl getrennt und einer Vorrichtung C zugeführt, in welcher ihm durch verdünnte Schwefelsäure der restliche Kupfergehalt entzogen wird. Danach wird der Faden vom Abzugsorgan D aufgenommen und einer Aufwickelvorrichtung zugeleitet. Im Wickel, oder auch zwischen Abzug- und Aufwickelorgan, wird der Faden gewaschen und getrocknet.

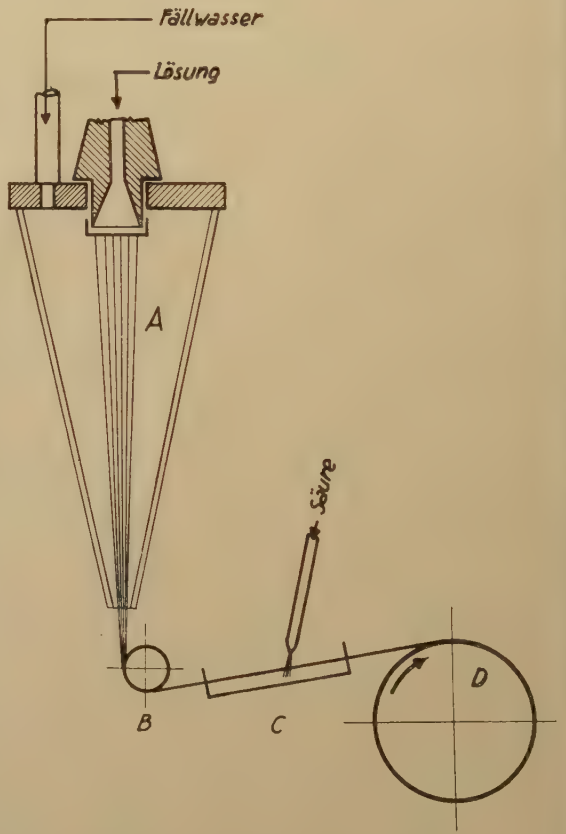


Abb. 1 Schematische Darstellung der Spinnapparatur für das Kupfer-Streckspinnverfahren

Die dem Faden vom Abzugsorgan D aufgezwungene „Spinn- oder Abzugsgeschwindigkeit" bewirkt, daß der Faden in der Regel im größten Teil des Spinntrichters eine höhere Geschwindigkeit besitzt, als sie das durchfließende Fällwasser hat. Dadurch entstehen Reibungskräfte, welche zum Teil die Querschnittsverminderung der Faser und im

wesentlichen die Form seiner mizellaren Struktur bewirken. Der Verlauf der Koagulation und Regeneration geschieht somit in drei Abschnitten: Im Spinntrichter, also unter der ausschließlichen Wirkung des Fällwassers, entsteht eine schon ziemlich feste, aber noch verhältnismäßig leicht verformbare Masse, in welcher Kupfer in festem Verhältnis an die Zellulose gebunden zu sein scheint. In diesem Zustand wird der Faden „Blaufaden" genannt. Er ist — nach der Lösung — der erste stabile Zustand und daher der Untersuchung (chemisch und mechanisch) zugänglich.

Erst in Berührung mit Säure verliert die Masse das restliche Kupfer, so daß der Faden nunmehr aus reiner, hochgequollener Zellulose besteht.

Durch Trocknung wird endlich dem Faden noch das Quellwasser entzogen und dadurch die reine, regenerierte Zellulose erhalten.

Die mechanischen Eigenschaften der drei stabilen Etappen sind sehr verschieden. In der genannten Reihenfolge steigt die Festigkeit um das doppelte bis $2^1/_2$fache; die Dehnbarkeit nimmt ab von etwa 60% beim Blaufaden auf 10—15% beim trockenen Faden; der Elastizitätsmodul nimmt von E = zirka 300 kg/cm² beim Blaufaden bis etwa 1200 kg/cm² beim trockenen Faden zu.

Die im Blaufaden noch vorhandene Plastizität[1]) der Fasermasse wird vielfach dazu ausgenutzt, den Faden in diesem Zustand, also zwischen Spinntrichter und Säurebad, noch zu strecken, wodurch man eine Veränderung der im Trichter erzeugten Faserstruktur bewirkt und damit eine Steigerung der Reißfestigkeit erreicht. Da die Ergebnisse dieser Maßnahme wenig befriedigend sind (besonders auch, weil die Bruchdehnung bei dieser sogenannten „Nachstreckung" rapid abfällt), scheint es angebracht, das Augenmerk vorwiegend auf den eigentlichen Spinnvorgang zu lenken, d. h. auf das, was im Spinntrichter mit dem Faden geschieht, während er vom Lösungs- in den Blaufadenzustand übergeht.

Die Koagulation der Fasermasse findet unter verschiedenen Umständen statt, je nachdem die „Spinnbedingungen" variiert werden.

Es leuchtet ohne weiteres ein, daß die Koagulation einen um so rascheren Verlauf nimmt, je höher z. B. die Temperatur des Spinnwassers ist; denn dabei wird die Diffusionsgeschwindigkeit des Lösungsmittels größer. Den gleichen Effekt hat eine Verfeinerung der Fasern (Fasertiter), weil dann die Diffusionsoberfläche im Verhältnis zum Faservolumen steigt. Eine Verlangsamung der Spinngeschwindigkeit hat die Wirkung, daß die Regeneration sich in einer kürzeren Strecke vollzieht, denn geringere Geschwindigkeit ist gleichbedeutend mit einer Verlängerung der Zeit, in welcher die Diffusion wirkt. Aber auch die Zugkräfte, welche an der Faser wirken, werden durch die Veränderung der genannten „Spinnbedingungen" beeinflußt: Höhere Temperatur bewirkt, daß die Fasergeschwindigkeit schon weiter oben im Trichter höhere Werte annimmt, so daß die Reibungskräfte früher einsetzen; andererseits wirkt die Verminderung der Viskosität und Dichte des Spinnwassers vermindernd auf die Reibungskräfte. Fasertiterverfeinerung erhöht die Zugspannung, da der Faserquerschnitt vermindert wird. Höhere Geschwindigkeit erzeugt größere Reibungskräfte.

Spinnwassertemperatur, Fasertiter und Spinngeschwindigkeit sind also wohl die einflußreichsten Spinnbedingungen. Daneben gibt es noch andere, deren Wirkung nicht so ohne weiteres abschätzbar ist, die aber doch in den Rahmen der Untersuchung einbezogen werden müssen. Dahin gehören der Deformationsfaktor, d. h. das Verhältnis des Brausenlochquerschnitts zum Querschnitt des Blaufadens, die sekundliche Wassermenge, die Trichterlänge. Ferner wird das Zellulose-Rohmaterial sowie die chemische Zusammensetzung der Lösung und des Spinnwassers einen Einfluß auf den Koagulationsverlauf ausüben, doch ist diesen Faktoren in der vorliegenden Untersuchung noch keine Beachtung geschenkt worden; sie sind konstant gehalten worden. Zusammenfassend wird man folgende Daten als „Spinnbedingungen" anzusprechen haben:

1. Die Fällwassertemperatur.
2. Den Fasertiter.
3. Die Spinngeschwindigkeit.
4. Den Deformationsfaktor.
5. Die sekundliche Wassermenge.
6. Die Trichterlänge (allgemeiner: Trichterform).
7. Die Lösung (Rohmaterial und chemische Zusammensetzung).
8. Die chemische Zusammensetzung des Fällwassers.

[1]) Nach Bozza besitzt die Fasermasse im „Blaufadenzustand" eine Viskosität von ca. 10^{10} Poisen (G. Bozza, „Il processo di filatura del rayon cuproammoniacale", unveröffentlicht), die Quellung im Querschnitt beträgt noch 800%.

4. Festigkeit und Faserstruktur

Es wird nun zweckmäßig sein, sich eine, freilich nur als Arbeitshypothese zu bewertende Vorstellung davon zu machen, wodurch die Festigkeit der gesponnenen Fasern bedingt wird. Wir lehnen uns dabei an das Fransenmodell des Zellulosemoleküls an und werden daher anzunehmen haben, daß die während des Spinnvorgangs auf die sich verjüngende Faser wirkende achsiale Zugkraft die Mizellen parallel zur Faserachse zu richten bestrebt ist und dadurch die Reißfläche verkleinert. Wir werden uns also vorstellen, daß die Festigkeit um so höher ist, je ausgesprochener die Parallelrichtung der Mizellen erfolgt. Unabhängig von der Orientierung ist die Festigkeit auch bestimmt durch den Koagulationsvorgang selbst, welcher die Zahl der wirksam gewordenen Nebenvalenzen bestimmt. Diesen Effekt versucht man durch Einführung des Begriffs „Packungsdichte" zu charakterisieren. Somit wird man mit zwei Faktoren rechnen müssen, die voneinander unabhängig sind, nämlich mit Orientierung und Packungsdichte. Es kann sein, daß zwei Zellulosegebilde mit gleicher Orientierung (festgestellt etwa durch Bestimmung des Doppelbrechungsindex oder der azimutalen Halbwertsbreite des Interferenz A_0 des Röntgenbildes) doch verschiedene Festigkeit aufweisen; dann ist zu vermuten, daß die Packungsdichte verschieden ist. Auch die Länge der Mizellen, der Polymerisationsgrad, wird eine Rolle für die Festigkeit spielen. Es sei jedoch an dieser Stelle gleich gesagt, daß seine Wirkung im Rahmen der vorliegenden Untersuchung nicht berücksichtigt wurde. Als Spinnlösung diente für alle ihr zugrunde liegenden Versuche die normale Fabrikationslösung, in welcher die Zellulose ein polydisperses Gemisch mit einem bestimmten mittleren Polymerisationsgrad ist. Sehr wichtig für das Zustandekommen einer bestimmten Festigkeit ist es, ob die mizellare Struktur, d. h. die Orientierung der Mizellen und ihre Packungsdichte gleichmäßig über den Faserquerschnitt verteilt ist oder nicht. Gerade diese Frage wird die wichtigste Rolle beim Streckspinnverfahren spielen, wofür später der Nachweis erbracht werden soll. Jedenfalls wird man sich vorstellen müssen, daß die Festigkeit bei gegebener Orientierung und Packungsdichte den höchsten Wert hat, wenn diese beiden Faktoren im ganzen Faserquerschnitt denselben Wert haben und jede Inhomogenität in der Querschnittsstruktur die Festigkeit vermindert.

II. Die Grundlagen der Mechanik des Spinnvorgangs

1. Die grundlegenden Gleichungen und die Bestimmung der mechanischen Größen des Spinnvorgangs

Wie bereits gesagt, sind die mechanischen Größen, welche den Spinnvorgang charakterisieren, die Verläufe der Viskosität der Fasermasse μ und der auf sie wirkenden Zugspannung σ.

In einer bisher unveröffentlichten Arbeit[2]) hat G. Bozza eine Gleichung angegeben, welche die beiden Größen der Viskosität und der Zugspannung miteinander verknüpfen.

Er entwickelt sie aus einer von Trouton angegebenen Gleichung für die Streckung hochviskoser plastischer Körper, welche lautet:

$$dv = K(B-b)dl \qquad (1)$$

Hierin bedeutet:

v die Geschwindigkeit
K ein Maß für die Fluidität der Masse; es ist nach Trouton $K=\frac{1}{3\mu}$, worin μ die Viskosität in Poisen ist
l die Länge
B die Beschleunigung
b die Minimalbeschleunigung zur Überwindung der Elastizitätsgrenze

Bozza vernachlässigt nun b, indem er den Faden während seiner Regeneration bis zum Blaufadenzustand als reine viskose bzw. plastische Masse ohne Elastizität betrachtet[3]) und entnimmt der so vereinfachten Beziehung den Ausdruck für die Längenänderung eines Fadenstücks von der Länge l und dem Querschnitt q unter dem Einfluß der Zugkraft f:

$$dl = K\frac{f}{q}\cdot l\cdot dt \qquad (1_1)$$

Hat nun die Faser im Abstand x von der Spinnbrause die Geschwindigkeit v_F, so wird ein Faserstück von der Länge v_F in der Zeit $dt=\frac{dx}{v_F}$ zwei unendlich benachbarte Positionen im Abstand x durchlaufen. Da das

[2]) Gino Bozza: „Il processo di filatura del rayon cuproammoniacale".

[3]) Diese Annahme ist zweifellos für einen sehr großen Teil des Koagulationsvorgangs berechtigt. Der Blaufaden selbst hat allerdings bereits eine sehr merkbare und leicht meßbare Elastizität, so daß gegen Ende der Koagulation die Vernachlässigung von b zu erheblichen Fehlern führt. Es hat sich aber gezeigt, daß die Vorgänge in diesen späten Zuständen der Koagulation beim normalen Spinnvorgang, soweit er im Spinntrichter selbst erfolgt, ohne Bedeutung für die Strukturbildung der Faser sind, so daß die Vernachlässigung von b praktisch ohne Einfluß auf die Ergebnisse ist.

Stück von der Länge v_F sich so verlängert, als ob die ganze Länge v_F unter dem Einfluß der Kraft f über die Zeit $dt = \frac{dx}{v_F}$ gestanden hätte, so ist die Geschwindigkeitszunahme dieses Stücks:

$$dv_F = K\frac{f}{q} \cdot dx \qquad (2)$$

Dies ist also die Gleichung, welche die Streckung definiert. Zum praktischen Gebrauch ersetzen wir in dieser Gleichung die Fluiditätszahl K durch die Viskosität μ.

Es ist, wie schon bemerkt:

$$K = \frac{1}{3\mu} \quad (\mu \text{ in Poisen})$$

Man erhält so:

$$dv_F = \frac{1}{3\mu} \cdot \frac{f}{q}\, dx \quad \text{oder} \quad dv_F = \frac{1}{3} \cdot \frac{\sigma}{\mu} dx \qquad (3)$$

Man sieht, daß die Gleichung die beiden Größen miteinander verknüpft, welche als grundlegend für die Mechanik des Spinnvorgangs anzusehen sind, nämlich die Viskosität μ der Fasermasse und die Zugspannung σ, welche an der Faser angreift.

Es besteht somit die Aufgabe, mit Hilfe der Gleichung (3) den Verlauf der beiden Größen μ u. σ von der Spinnbrause bis zum Trichterende quantitativ zu bestimmen.

Die Funktionen

$$\log \sigma = f(x) \quad \text{und} \quad \log \mu = g(x)$$

nennen wir die „Kennlinien" des Spinnvorgangs.[4])

Gelingt es nun, durch Experimente die Verläufe der Fadengeschwindigkeit v_F, der Zugkraft f und des Faserquerschnitts q von der Spinnbrause bis zum Trichterende zu bestimmen, so erhält man sowohl den Verlauf von $\sigma = \frac{f}{q}$ wie auch den von μ und hat damit die beiden Kennlinien.

Es ist endlich zu den Gleichungen (2) und (3) noch zu bemerken, daß in ihnen außer der Kraft, welche zur Erreichung der Fließgrenze erforderlich ist, auch die Kraft für Massebeschleunigung vernachlässigt ist. Diese letztere spielt jedoch eine so untergeordnete Rolle, daß ihre Vernachlässigung praktisch unmerkbar ist.

Stellt man durch eine Ausmessung des Faserprofils im Spinntrichter den Verlauf des Faserdurchmessers D und damit den des Faserquerschnitts q fest, so erhält man daraus auch den Verlauf der Geschwindigkeit der Fasermasse v_F[5]), so daß zur Berechnung des Verlaufs der Viskosität nach Gleichung (3) nur noch der Verlauf der Zugkraft f zahlenmäßig festzustellen ist.

Für den wesentlichsten Teil der an der Faser wirkenden Zugkraft, nämlich für die Reibungskraft zwischen der Faser und dem sie umgebenden Fällwasser gibt Bozza nun ebenfalls eine Gleichung an:

Aus den bekannten Ausdrücken für die Bewegung ebener Platten in einer Flüssigkeit leitet er für Fäden vom Radius r folgende Beziehungen ab:

Für laminare Strömungsgrenzschicht gilt:

$$f_t = 1{,}328 \cdot \pi \cdot \rho \cdot r \cdot c^2 \cdot l \sqrt{\frac{\mu}{l \cdot c}} \text{ dyn}; \qquad (4)$$

für turbulente Strömungsgrenzschicht:

$$f_t = 0{,}072 \cdot \pi \cdot \rho \cdot r \cdot c^2 \cdot l \sqrt[5]{\frac{\mu}{l \cdot c}} \text{ dyn}. \qquad (5)$$

In diesen beiden Gleichungen bedeutet:

- f_t die Reibungskraft in dyn
- ρ die Dichte der Flüssigkeit
- μ die Viskosität der Flüssigkeit (cgs)
- c die Relativgeschwindigkeit zwischen Faser und Wasser in cm. sec^{-1}
- r den Radius der Faser in cm
- l die Länge der Faser in cm

Im Spinntrichter kommt sowohl laminare als turbulente Strömungsgrenzschicht in Frage; letztere hauptsächlich im oberen Trichterteil, wo die Faser sich stark beschleunigt, erstere weiter unten.

Die Untersuchungen haben gezeigt, daß die Kräfte dort, wo turbulente Grenzschicht vorliegt, noch so gering sind und die beiden Gleichungen so geringe Unterschiede ergeben, daß es genügt, die Gleichung (4) für den ganzen Trichter anzuwenden.

Nach einer unveröffentlichten Arbeit von B. Finzi gelten die Gleichungen (4) und (5) nur für Fäden, deren Radius größer ist als $r = \frac{1}{\sqrt{\frac{l \cdot c}{\mu}}}$; die Faser scheint also von einem an ihr hängenden Flüssigkeitsmantel umgeben, der mit wachsender Faserlänge dicker wird.

[4]) Wegen des sehr großen Intervalls, welches die Werte für σ und μ während des Spinnprozesses durchlaufen, werden meist ihre Logarithmen verwendet.

[5]) Bei der Berechnung von v_F ist der Verminderung des Volumens der Fasermasse Rechnung zu tragen, wie später noch näher erläutert wird.

Es zeigt sich nun, daß bei den Verhältnissen, die im Trichter herrschen, d. h. bei den praktisch vorkommenden Größen von l, c und μ die spinnende Faser mit Ausnahme einer kurzen Strecke unmittelbar unter der Brause, die aber für die Rechnung ohne Belang ist, durchweg einen geringeren Radius hat, als er sich aus dem obigen Ausdruck ergibt. Daher wird der Radius r der Faser durch einen Ausdruck $\alpha \frac{1}{\sqrt{\frac{l \cdot c}{\mu}}}$ ersetzt,

in welchem α ein numerischer Faktor von der Größenordnung eins ist, und man erhält dann an Stelle der Gleichung (4):

$$f_t = 1{,}328 \cdot \pi \cdot \alpha \cdot \rho \cdot \mu \cdot c \cdot l \text{ dyn} \qquad (6)$$

Wir führen noch $c = v_F - v_W$ ein, wo

v_F die Fadengeschwindigkeit und

v_W die Wassergeschwindigkeit

ist, und schreiben die Formel als Differentialgleichung:

$$df_t = 1{,}328 \cdot \pi \cdot \alpha \cdot \rho \cdot \mu (v_F - v_W) dx \qquad (7)$$

Für die praktisch auszuführenden Rechnungen faßt man häufig noch die für gegebenen Versuchsbedingungen konstanten Faktoren zusammen, indem man schreibt:

$$\beta = 1{,}328 \cdot \pi \cdot \alpha \cdot \rho \cdot \mu$$

so daß die Gleichung lautet:

$$df_t = \beta (v_F - v_W) dx \qquad (7_1)$$

Die Gleichung (7) kann nicht ohne weiteres angewendet werden, da der numerische Faktor α nicht genau bekannt und — wie sich im Verlauf der Versuche zeigte — auch nicht konstant ist, sondern in gewissem Maße vom Faserradius abhängt; doch kann er über einen Umweg bestimmt werden, wie weiter unten gezeigt wird.

Aus den beiden Beziehungen (3) und (7) lassen sich, wie gesagt, mit Hilfe der Ausmessung des Faserprofils im Spinntrichter und der Messung der Zugkraft am Trichterende die Verläufe folgender Zustandsgrößen der Faser bestimmen:

a) Der Querschnitt q_F der Faser, daraus
b) die Geschwindigkeit der Fasermasse v_F
c) der Geschwindigkeitszuwachs pro cm Fadenweg $b' = \frac{dv_F}{dx}$
d) die Zugkraft f
e) die Zugspannung σ
f) der Koagulationszustand, ausgedrückt als Viskosität μ

a) Der Querschnitt q_F der Faser.

Er ergibt sich unmittelbar aus der Profilmessung, d. h. Durchmesserbestimmung der Faser in geeigneten Abständen x des Faserwegs von der Spinndüse bis zum Trichterende.

b) Die Geschwindigkeit der Fasermasse v_F.

Aus dem Verlauf des Faserquerschnitts ergibt sich zunächst die „scheinbare" Fadengeschwindigkeit $v'_F = \frac{Q_L}{q_F}$ wo unter Q_L die pro Sekunde aus einer Düsenöffnung austretende Lösungsmenge verstanden ist. Aus der „scheinbaren" Geschwindigkeit v'_F ergibt sich dann unter Berücksichtigung der Diffusion des Lösungsmittels, d. h. der Steigerung der Zellulosekonzentration der Fasermasse, die wahre Fadengeschwindigkeit v_F längs des Fadenweges x. Diese wird nun in folgender Weise ermittelt:

Der Umstand, daß der Diffusionsvorgang selbst nicht quantitativ ermittelt werden kann, macht eine exakte Berechnung der „wahren" Fadengeschwindigkeit aus der „scheinbaren" unmöglich. Man ist also auf ein angenähertes Verfahren angewiesen. Ein solches ist unter der Bedingung durchführbar, daß der Blaufadenzustand mit Bestimmtheit vor dem Trichterende erreicht ist; dann ist nämlich auch mit Sicherheit die Fadengeschwindigkeit am Trichterende gleich der „Spinngeschwindigkeit", d. h. der Umfangsgeschwindigkeit des Abzugsorgans. Erkannt wird diese Bedingung daran, daß der Faserdurchmesser sich im letzten Teil des Spinntrichters nicht mehr ändert. Man kann dann also vom Trichterende aus nach rückwärts die „wahre" Fadengeschwindigkeit mit dem Wert der Spinngeschwindigkeit = Fadengeschwindigkeit am Trichterende v_{F_1} soweit als Abszissenparallele eintragen, als der Faserdurchmesser unverändert ist. Die aus dem Faserdurchmesser errechnete „scheinbare" Fadengeschwindigkeit ergibt sich im Durchschnitt zu $v'_{F_1} = 1{,}4 \cdot v_{F_1}$, was gut mit den allerdings auch schwierigen analytischen Bestimmungen der Zellulosekonzentration des Blaufadens übereinstimmt, welche ebenfalls im Durchschnitt zu $c_{Bl} = 1{,}4 \cdot c_L$ gefunden wurde. Beginnt nun — nach der Spinndüse zu — der Faserdurchmesser zu steigen, so

müssen die Werte der „wahren" Fadengeschwindigkeit sich immer mehr denjenigen der „scheinbaren" nähern, bis sie schließlich an der Spinndüse zusammenfallen, wo noch keine Diffusion stattgefunden hat. Die Willkürlichkeit eines solchen Verfahrens spielt für die weitere Berechnung der „Kennlinien" keine so große Rolle, wie es zunächst den Anschein hat, und zwar wegen der besonderen Form der Geschwindigkeitskurve, die im allgemeinen — bei nicht zu niedriger Temperatur — an einer gewissen Stelle im Trichter einen sehr steilen Anstieg zeigt, und zwar in einem so frühen Koagulationszustand, daß gerade während dieses steilen Anstiegs die v_F-Kurve noch kaum merklich von der v'_F-Kurve abweichen kann. Nach diesem Steilanstieg biegt die v'_F-Kurve rasch in die Horizontale ab, und man kann daher keinen sehr großen Fehler in der Führung der v_F-Kurve machen, wenn man sie in die Horizontale überführt, welche der gemessenen Abzugsgeschwindigkeit v_{F_1} entspricht. Ein typisches Beispiel aus einem ausgeführten Versuch zeigt Abb. 2, daß es tatsächlich nicht viel Möglichkeiten gibt, die v_F-Kurve wesentlich anders zu zeichnen, als in der Abbildung dargestellt ist. Dazu möge der qualitative Hinweis genügen, daß an der Stelle, an welcher wir die Trennung der v_F-Kurve von der v'_F-Kurve einsetzen ließen, die Viskosität der Fasermasse in der Größenordnung von 10000—11000 Poisen liegt. Das besagt, daß noch kein sehr wesentlicher Austritt von Lösungsmittel erfolgt sein kann, wenn man bedenkt, daß die Viskosität der Lösung ca. 2000 Poisen beträgt, während diejenige des Blaufadenzustands, der bei etwa 25 cm beginnt, größenordnungsmäßig 2000 Millionen beträgt. Jedenfalls kann die Viskosität von 10000—11000 nur mit einer prozentual so geringen Menge Lösungsmittelverlust verbunden sein, daß eine Differenz zwischen v'_F und v_F bei den üblichen Zeichenmaßstäben noch nicht darstellbar wäre. Es ist zudem möglich, daß, worauf einige von Bozza gemachte Beobachtungen hinweisen, in diesem frühen Zustand ein Eintritt von Wasser in die Faser stattfindet, der den Lösungsmittelverlust mindestens ausgleicht.

c) Der Geschwindigkeitszuwachs pro cm Fadenweg $b' = \frac{dv_F}{dx}$

Aus dem Verlauf der wahren Geschwindigkeit erhält man, am einfachsten durch gra-

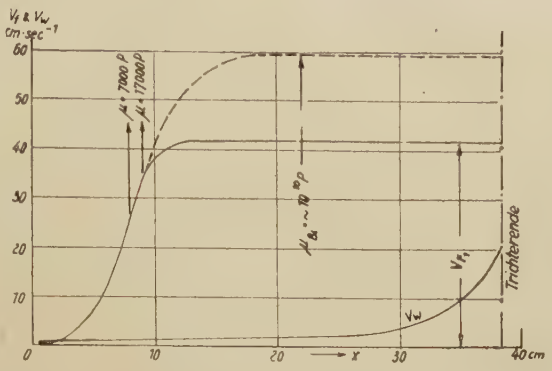


Abb. 2 „Scheinbare" und „wahre" Fadengeschwindigkeit aus einem ausgeführten Versuch v_w = Geschwindigkeit des Wassers

phische Differenzierung, den Zuwachs der Fadengeschwindigkeit pro cm Fadenweg, den wir mit $b' = \frac{dv_F}{dx}$ bezeichnen, zum Unterschied von der eigentlichen Beschleunigung der Fasermasse

$$b = \frac{dv_F}{dt} = \frac{v_F dv_F}{dx} = v_F \cdot b'$$

d) Die Zugkraft f

Zur Bestimmung der Kennlinien ist nun nur noch nötig, den Verlauf der Zugkraft f längs des Fadenweges zu bestimmen, zu welchem Zweck außer den schon angeführten Messungen noch die Berechnung des Verlaufs der Wassergeschwindigkeit v_W aus der Wassermenge Q_W und der Trichterform erforderlich ist (Abb. 2). Die Bestimmung des Verlaufs der Zugkraft sei nun im folgenden ausführlicher dargestellt:

Die Beobachtung einer spinnenden Faser im Trichter ergibt folgendes Bild:

Die Lösung tritt — mit der sehr geringen Geschwindigkeit von größenordnungsmäßig 0,1 cm · sec.$^{-1}$ aus der verhältnismäßig weiten Brausenöffnung (0,6—0,8 mm ϕ) aus. Die Lösungsfaser verdickt sich zunächst, erreicht etwa 2 mm unterhalb der Brause ihre größte Dicke und verjüngt sich dann rasch. Die Lösung tritt also unter schwachem Druck aus der Brausenöffnung aus; die Verjüngung erfolgt unter der Wirkung der Schwerkraft der senkrecht nach unten hängenden Faser und unter der Zugkraft vom Abzugsorgan her. Letztere muß infolge der Reibung zwischen Faser und Wasser, und weil die Fasergeschwindigkeit bis zum Austritt der Faser aus dem Trichter immer höher ist als die Geschwindigkeit des umgebenden Wassers, am Trichterende den höchsten Wert besitzen. Am Punkt der größten Verdickung der Faser ist sie selbstverständlich

gleich null. Zwischen diesen beiden Punkten ist ihre Größe bestimmt durch die Wirkung der Schwerkraft und der Reibungskraft.

Man kann nun die Zugkraft unmittelbar unter der Stelle der größten Verdickung der Faser mit Hilfe der Gleichung (3) bestimmen, wenn man von der Voraussetzung ausgeht, daß dort die Viskosität der Faser noch dieselbe ist wie die der Lösung. Dann braucht man nämlich nur den Geschwindigkeitszuwachs $b' = \frac{dv_F}{dx}$ durch Messung des Faserprofils zu bestimmen und erhält damit:

$$f_b = 3\, b'_b \cdot q_b \cdot \mu_b \qquad (8)$$

(der Index b bedeutet eine zweckmäßig gewählte Stelle unmittelbar unter der Stelle der größten Verdickung der Faser — meist 0,4 cm unterhalb der Brause).

Diese Kraft f_b (genannt „Zugkraft an der Brause") ist also der erste bestimmbare Punkt der Zugkraftkurve an der Faser.

Außerdem läßt sich die Zugkraft am Trichterende f_1 durch ein Dynamometer bestimmen, wodurch man den Endpunkt der Zugkraftkurve erhält.

Ihren Verlauf zwischen diesen beiden Punkten erhält man auf folgende Weise:

Man planimetriert die zwischen den Faden- und Wassergeschwindigkeitskurven eingeschlossene Fläche in geeignet gewählten Abszissenabständen Δx, multipliziert die einzelnen Flächenstücke (Dimension: $cm^2 \cdot sec^{-1}$) mit dem Faktor β (Gl. 7_1), indem man für den in β enthaltenen Zahlenfaktor α einen provisorischen (nach der Erfahrung vieler Versuche recht genau im Voraus bestimmbaren) Wert einsetzt, und erhält so für jeden der gewählten Abszissenabschnitte den zugehörigen Zuwachs der „vorläufigen" Reibungskraft $\Delta f'_t$ und damit den Verlauf der „vorläufigen" Reibungskraft f'_t, so daß man nun die in Abb. 3 angegebenen „vorläufigen" Elemente der Zugkraftkurve erhält.

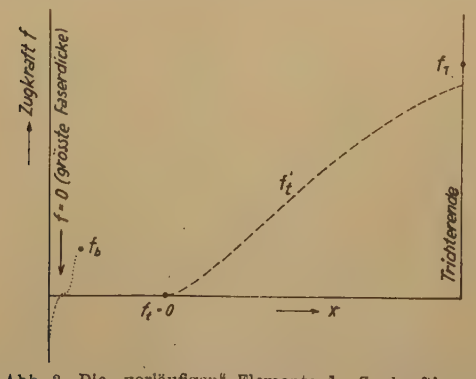


Abb. 3 Die „vorläufigen" Elemente der Zugkraftkurve

Nun berechnet man das Fasergewicht f_g. Es ist

$$\Delta f_g = \frac{q_m + q_n}{2} \Delta x (\rho_F - \rho_W) \text{ dyn}. \qquad (9)$$

Hierin sind q_m und q_n die Faserquerschnitte in den benachbarten Querschnitten m und n in cm^2, Δx der Abstand dieser Querschnitte in cm, ρ_F und ρ_W die Dichten der Fasermasse und des Wassers. Man erhält so — von f_b ausgehend in der Richtung zum Trichterende — für jeden Abschnitt Δx die Abnahme des Uebergewichts der Faser Δf_g und, wenn wir die einzelnen Werte von x mit den Indices 1; 2; .... bezeichnen, die Punkte der f_g-Kurve. Denn es ist: $f_{g_x} = f_b - (\Delta f_{g_1} + \Delta f_{g_2} + \ldots \Delta f_x)$. In Abb. 4, in der die weitere Konstruktion

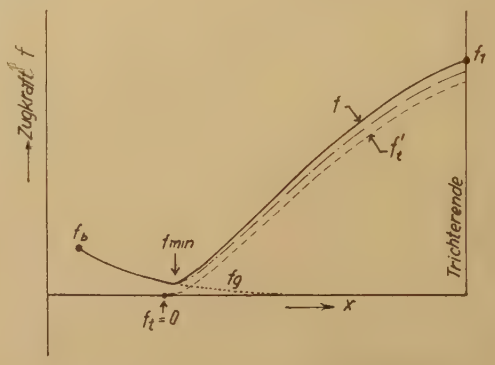


Abb. 4 Die Konstruktion der Zugkraftkurve

der Zugkraftkurve dargestellt ist, ist die f_g-Kurve punktiert eingezeichnet. Durch Superposition der f_g-Kurve und der Reibungskurve (gestrichelt) erhält man nun zunächst die strichpunktierte Zugkraftkurve. Diese erreicht im allgemeinen am Trichterende nicht genau den gemessenen Wert der Zugkraft f_1, was daher rührt, daß der numerische Faktor α mit dem oben erwähnten provisorischen Erfahrungswert in die Rechnung eingesetzt wurde, welcher natürlich meist nicht genau mit dem experimentellen Wert übereinstimmt. Man hat nun den Wert α so zu korrigieren, daß die f-Kurve den Punkt f_1 trifft (ausgezogene Kurve). So erhält man den Verlauf der Zugkraftkurve $f = \varphi(x)$. Das durch die sich kompensierenden Wirkungen der Schwere und der Reibung erzeugte Zugkraftminimum f_{min} ist in seiner Größe nur wenig von einem Fehler im Wert α abhängig; somit erhält man in der Differenz $f_1 - f_{min}$ die gesamte Reibungskraft $f_t = \beta \int (v_F - v_W)\, dx$ und kann aus diesem Wert die Größe für β und daraus den Wert für $\alpha = \frac{\beta}{1{,}328 \cdot \pi \cdot \rho \cdot \mu}$ in erster Nähe-

rung berechnen. Mit diesem Wert von α korrigiert man f_{min} und den gesamten Verlauf der Zugkraftkurve.

e) Die Zugspannung σ

Man erhält sie für die einzelnen Abstände von der Düse durch Division der Zugkraft f durch den Faserquerschnitt q_F. Aus den genannten Gründen wird für die graphische Darstellung der Logarithmus der Zugspannung verwandt und man erhält so die eine Kennlinie:

$$\log \sigma = f(x)$$

f) Die Viskosität μ

Setzt man die Werte für σ in die Gleichung (3) ein und bestimmt aus der Fadengeschwindigkeitskurve die Werte des Geschwindigkeitszuwachses $b' = \frac{dv_F}{dx}$, so erhält man die Viskosität:

$$\mu = \frac{\sigma}{3b'} \qquad \text{(Gleichung 3)}$$

und damit die Kennlinie:

$$\log \mu = g(x)$$

2. Die Meßmethoden

Nach dem Vorstehenden sind zur Ermittlung der Kennlinien eines Spinnvorgangs bei gegebenen Spinnbedingungen drei Messungen erforderlich:

a) Die Bestimmung der Viskosität der Lösung in der Spinnbrause zwecks Bestimmung der Zugkraft unmittelbar unter der Brause f_b Gl. (8)
b) Die Ausmessung des Faserprofils von der Spinnbrause bis zum Trichterende
c) Die Messung der Zugkraft am Trichterende f_1

Weiter müssen für jeden Versuch bekannt sein die Spinnbedingungen

a) Fasertiter τ
b) Spinngeschwindigkeit v_{F_1}
c) Fällwassertemperatur t_W
d) Der Deformationsfaktor A, d. h. das Verhältnis der Spinngeschwindigkeit v_{F_1} zur Fasergeschwindigkeit beim Austritt aus der Brausenöffnung v_{F_0}
e) Die Wassermenge Q_W, welche pro Sekunde den Spinntrichter durchfließt
f) Die Trichterlänge und Trichterform
g) Die chemische Zusammensetzung der Lösung (darunter auch die Art des Zelluloserohmaterials)
h) Die chemische Zusammensetzung des Fällwassers

Im folgenden seien kurz die Meßmethoden für die genannten Größen beschrieben.

a) Die Viskosität der Lösung in der Spinnbrause μ_b

Die Bestimmung der „Zugkraft an der Brause", d. h. der Zugkraft an derjenigen Stelle des Fadens, wo letzterer sich nach Errreichung seiner größten Dicke wieder zu verjüngen beginnt, erfolgt mit Hilfe der Gleichung (8). Hierzu ist die Kenntnis der Viskosität der Lösung an dieser Stelle erforderlich. Eine direkte Bestimmung an dieser Stelle ist nicht ausführbar. Man mißt daher die Viskosität der Lösung vor dem Spinnapparat, indem man eine geeignete Lösungsmenge aus einem Hahn kurz vor dem Spinnapparat austreten läßt, unter gleichzeitiger Ablesung der Lösungstemperatur, nach der Kugelfallmethode und rechnet die gefundene Viskosität auf die mit einem Thermoelement in der Brause gemessene Temperatur um. Die Beziehung zwischen Viskosität und Temperatur ist bei der Kupferoxydammoniak-Zelluloselösung bekannt. In dem praktisch vorkommenden Temperaturbereich ist:

$$\mu_{t_2} = \mu_{t_1} - 64{,}0(t_2 - t_1) \text{ Poisen} \qquad (10)$$

Bezeichnet man die Viskosität der Lösung, so wie sie mit dem Kugelfallviskosimeter bei der Temperatur t_R (Raumtemperatur) gemessen wird, mit μ und die Viskosität in der Brause mit μ_0, so hat man also:

$$\mu_0 = \mu - 64{,}0(t_b - t_R) \text{ Poisen} \qquad (10_1)$$

Es wird nun vorausgesetzt, daß die Viskosität der Fasermasse an der Stelle kurz unterhalb der Brause (Abstand von der Brause x_b = ca. 0,4 cm) gleich der Viskosität μ_0 also

$$\mu_b = \mu_0$$

sei. Es wird dies nicht genau zutreffen, da die Lösung auf diesem Wege von ca. 0,4 cm ihre Temperatur wegen der Einwirkung der Fällwassertemperatur noch ein wenig ändert, und weil sich die Viskosität auch wegen der Beschleunigung der Lösungsmasse ändern wird (dynamische Viskosität). Diese Einflüsse können nur ungenau abgeschätzt werden, scheinen aber doch den Wert der Viskosität kaum zu ändern.

b) Die Ausmessung des Faserprofils im Trichter

Die Messungen erfolgen z. T. auf photographischen Aufnahmen, z. T. auf einem Projektionsschirm.

Photographische Aufnahmen der gesamten Faser im Trichter sind nicht ausführbar, weil gegen das untere Trichterende zu die sehr feinen Fäden trotz der Zugkraft, die auf sie ausgeübt wird, infolge der Wasserwirbel ziemlich heftig hin- und herbewegt werden. So wurde nur der obere Trichterteil bis zu etwa 6 cm unter der Brause, wo die Fäden noch dick sind und kaum seitliche Bewegungen zeigen, photographiert.

Von dort bis zum unteren Trichterende wurde das Bild des Fadens mit 12,5facher Vergrößerung auf einen Schirm projiziert, woselbst mit Hilfe eines Keilmaßstabs auch bei schwankendem Faden recht genaue Messungen vorgenommen werden konnten.

Für beide Meßverfahren war die Anordnung eines Trichters mit ebenen Begrenzungsflächen erforderlich; ferner mußte die Lochanordnung derart sein, daß ein Teil der Fasern (bei geringer Faserzahl alle) in einer einzigen Ebene lag.

c) Die Messung der Zugkraft am Trichterende f_1

Von ausschlaggebender Wichtigkeit ist die Forderung, daß auch wirklich nur die Zugkraft am Trichterende gemessen wird, d. h. daß zwischen dem Trichterende und dem Zugkraft-Meßapparat keine zusätzlichen Kräfte auf den Faden wirken. Dies ist schwierig, weil ja der Faden nach dem Austritt aus dem senkrechten Trichter umgelenkt werden muß, um vom austretenden Wasserstrahl getrennt zu werden. Auf keinen Fall darf der Faden außerhalb des Trichters sich noch im freien Wasserstrahl befinden, da er sonst unkontrollierbaren Kräften ausgesetzt wäre; ebenso wenig darf aber auch durch das Umlenkorgan eine Reibung für den Faden entstehen.

Diese Forderung wurde durch die Anordnung eines auf Achat in Stahlspitzen laufenden Röllchens erfüllt, welches unmittelbar unter dem Trichter befestigt war und vom austretenden Wasserstrahl angetrieben wurde. Nach einer Umlenkung von 90° wurde das Faserbündel dem Zugkraft-Meßapparat zugeführt. Dieser besteht aus einem auf Stahlschneiden in Achat schwingenden Pendel von ca. 1 m Länge, dessen unteres Ende ein in Achat gelagertes Röllchen trägt, um welches das vom Spinnapparat herkommende Faserbündel geschlungen und hierbei um 180° abgelenkt wird. Danach läuft es über ein festes Röllchen, wird hier wieder um 180° abgelenkt und läuft nun in der alten Richtung weiter zum Abzugsorgan.

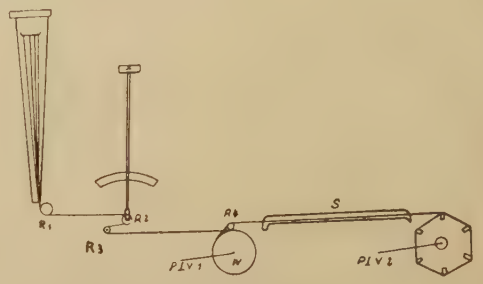


Abb. 5 Schema der Versuchsanordnung: R_1, R_2, R_3 und R_4 sind leichte Stahlröllchen, die mit Spitzen in Achat laufen. Die Abzugswalze W und der Aufwickelhaspel werden mit gesonderten P. J. V.-Getrieben angetrieben. S ist eine von verdünnter Schwefelsäure durchlaufene Rinne

Auch zwischen dem Spannungsmesser und dem Abzugsorgan darf keine zusätzliche Spannung im Faden entstehen, wie auch bei dem nachfolgenden Wasch- und Trockenprozeß sorgfältig jede Spannung vermieden werden muß, damit man sicher ist, daß keine anderen Kräfte auf den Faden wirken als die im Trichter erzeugten. Das Dynamometer mißt die Zugkraft am gesamten, aus z-Einzelfasern bestehenden Faserbündel f_F in Milligramm. Die Zugkraft pro Faser am Trichterende ist dann:

$$f_1 = \frac{f_F \cdot g}{z} \text{ dyn}, \qquad (11)$$

wo g die Schwerebeschleunigung ist. Die Anordnung der Fadenführung nach dem Austritt des Fadens aus dem Trichter zeigt Abbildung 5.

3. Die Spinnbedingungen

a) Der Fasertiter τ

Der Fasertiter τ ergibt sich durch Division des Faden- oder Faserbündeltiters Θ durch die Anzahl der Spinndüsenlöcher z; also:

$$\tau = \frac{\Theta}{z}$$

Die Einheit des Titers ist 1 denier.

1 denier (abgekürzt „den.“) ist gleich der metrischen Nummer Nm = 9000; d. h. 9000 m eines Fadens vom Titer 1 den. wiegen 1 gr, wenn der Faden einen Feuchtigkeitsgehalt von 11% hat (Feuchtigkeitsfaktor h = 1,11). Es ergibt sich aus dieser Definition der Faserquerschnitt zu:

$$q = \frac{10^{-2}}{N_m \cdot \rho} \text{ cm}^2$$

Mit $\rho = 1.52$ (Spez. Gewicht lufttrockener Zellulose) ist also:

$$q = 0{,}73 \cdot 10^{-6} \tau \text{ cm}^2 \qquad (12)$$

für die fertige getrocknete Faser. Der Titer des Fadens oder Faserbündels ergibt sich aus der der Spinndüse zugeführten Menge Spinnlösung pro Sekunde, deren Zellulosekonzentration und der Spinngeschwindigkeit. Dabei ist zu berücksichtigen, daß der Faden (beim Feuchtigkeitsfaktor $h = 1{,}11$) eine Längsschrumpfung gegenüber dem nassen Zustand, in welchem er vom Abzugsorgan aufgenommen wird, erleidet. Der Schrumpfungsfaktor $S = \frac{\text{Länge trocken}}{\text{Länge naß}}$ kann ziemlich stark variieren, beträgt aber bei normalen Verhältnissen $S = 0.9$.

Die Beziehung zwischen Fadentiter und der der Spinndüse zugeführten Lösungsmenge Q_L mit der Zellulosekonzentration C_L bei der Spinngeschwindigkeit v_{F_1} lautet:

$$Q_L = \frac{v_{F_1} \cdot S}{N_m \cdot C_L \cdot h} \text{ g} \cdot \text{sec}^{-1}$$
$$\text{oder } Q_L = \frac{v_{F_1} \cdot S \cdot \Theta}{9000 \cdot C_L \cdot h} \text{ g} \cdot \text{sec}^{-1} \qquad (13)$$

Hierin ist v_{F_1} in $\text{m} \cdot \text{sec.}^{-1}$ einzusetzen, weil die metrische Nummer Nm ebenfalls in m angegeben ist, und C_L als Dezimalbruch zu schreiben, z. B. $C_L = 0.09$ für eine Lösung mit 9% Zellulose. Bezeichnet man mit ρ_L die Dichte der Lösung, so erhält man die zuzuführende Lösungsmenge in $\text{cm}^3 \cdot \text{sec.}^{-1}$:

$$Q_L = \frac{v_{F_1} \cdot S \cdot \Theta}{9000 \cdot \rho_L \cdot C_L \cdot h} \text{ cm}^3 \cdot \text{sec}^{-1} \qquad (13_1)$$

Sowohl der Bündeltiter Θ als auch der Fasertiter τ haben als „Spinnbedingungen" Einfluß auf den Mechanismus des Spinnvorgangs; ersterer allerdings nur in beschränktem Maße, weil er nur die an sich schwache NH_3-Konzentration des Spinnwassers (Diffusion des NH_3 aus der Spinnlösung ins Fällwasser) beeinflußt, die zudem durch geeignete Aenderung der Fällwasserdurchflußmenge korrigiert werden kann und diese letztere einen sehr geringen Einfluß auf die Kennlinien des Spinnprozesses ausübt. Es ist bisher aus diesem Grunde vorläufig der Einfluß des Bündeltiters nicht untersucht worden. Bei den meisten Versuchen wurde er konstant gehalten ($\Theta = 20$ den.). Von großer Bedeutung ist dagegen der Fasertiter τ. Von ihm hängt ausschlaggebend das Verhältnis der Oberfläche zum Volumen eines Faserstücks bestimmter Länge ab und damit die Geschwindigkeit des Koagulationsablaufs.

Da, wie später gezeigt wird, der Zugkraftverlauf im Spinntrichter weitgehend unabhängig vom Fasertiter ist, so wird, da der Faserquerschnitt q proportional dem Fasertiter ist, die Zugspannung $\sigma = \frac{f}{q}$ nahezu umgekehrt proportional dem Fasertiter sein. Dieser wird also die Lage und Form der „Kennlinien" des Spinnprozesses stark beeinflussen.

b) Die Spinngeschwindigkeit v_{F_1}

Die Spinn- oder Abzugsgeschwindigkeit ändert einmal die Zeit, welche in einem gegebenen Spinntrichterbereich zum Koagulationsvorgang der Faser zur Verfügung steht; bei gleichem Fasertiter und gleicher Fällwassertemperatur werden also die einzelnen Phasen der Koagulation im Trichter bei wachsender Spinngeschwindigkeit immer weiter nach dem Trichterende zu verlagert. Es wird also das Faserprofil und damit der Verlauf der Fasergeschwindigkeit verändert.

Ferner wird die Differenz der Faser- und Wassergeschwindigkeit und damit der Verlauf der Zugkraft geändert. Die Spinngeschwindigkeit ist also eine Spinnbedingung, welche ebenfalls den Mechanismus des Spinnvorgangs stark beeinflußt.

c) Die Fällwassertemperatur t_W

Deren Aenderung ändert die Geschwindigkeit des Ablaufs des Koagulationsvorganges durch Aenderung des Diffusionskoeffizienten zwischen Faser und Fällwasser. Sie wird also ebenfalls eine Verlagerung der Kennlinien bewirken. Sie ändert ferner die Viskosität und Dichte des Fällwassers und wird daher auf die Zugkraft an der Faser (siehe Gleichung (6) und (7) einwirken. Ferner ändert sie — wegen des Temperaturausgleichs auf die in das Fällwasser hineinragende Spinnbrause — die Viskosität der Lösung in der Brause und damit hat sie Einfluß auf die Zugkraft an der Brause.

d) Der Deformationsfaktor A

Dieser ist hier verstanden als das Verhältnis der Spinngeschwindigkeit v_{F_1} zur Fasergeschwindigkeit beim Austritt der Lösungsfaser aus der Brause v_{F_0}[6]).

[6]) Der Deform. Faktor $A = \frac{v_{F_1}}{v_{F_0}}$ ist wegen der Diffusion des Lösungsmittels um den Faktor ca. 0,7 kleiner als der Deform. Faktor $A' = \frac{q_{F_1}}{q_{F_0}}$

Er ist proportional der metr. Nummer und dem Querschnitt der Spinnbrausenlöcher q_0:

$$A = K \cdot N_m \cdot q_0 \qquad (q_0 \text{ in mm}^2) \qquad (14)$$

Für eine Lösung mit den Charakteristiken, wie sie beim Bemberg-Spinnprozeß normal sind:

$\rho_L = 1.06$ (Dichte der Lösung)
$C_L = 0.09$ (Zellulosekonzentration der Lösung)
$h = 1{,}11$ (Feuchtigkeitsfaktor des lufttrocknen Fadens)
$S = 0.9$ (Schrumpfungsfaktor)

ergibt sich der Proportionalitätsfaktor zu $K = 0{,}118$, so daß:

$$A = 0{,}118 \cdot N_m \cdot q_0 \qquad \text{oder} \qquad (15)$$

$$A = \frac{0{,}118 \cdot q_0 \cdot 9000}{\tau}$$

$$= 1060 \frac{q_0}{\tau} \qquad (q_0 \text{ in mm}^2)$$

ist.

Dem Deformationsfaktor A müßte dann eine große Bedeutung für den Mechanismus des Spinnvorganges zugeschrieben werden, wenn die Zugkraft an der Brause f_b einen erheblichen Teil der gesamten am Trichterende auf die Faser wirkenden Zugkraft ausmachen würde, d. h. wenn die Zugkraft, welche durch die Reibung der Faser im Wasser entsteht, klein wäre gegenüber der Zugkraft, welche die Deformation der noch im Lösungszustand befindlichen Fasermasse beim Austritt aus der Brausenöffnung bewirkt. In diesem Falle nämlich würde der Deformationsfaktor einen erheblichen Einfluß aut die Gestalt und Höhe der Zugkraftkurve längs des Trichters ausüben. Die Versuche haben indes gezeigt, daß die Reibungskräfte beim normalen Spinnregime so groß gegenüber den zur Deformation des Lösungsfadens beim Austritt aus den Brausenöffnungen erforderlichen Kräften sind, daß der Einfluß des Deformationsfaktors auf den Mechanismus des Spinnvorgangs fast völlig vernachlässigbar ist.

e) Die Wasserdurchflußmenge Q_W

Mit ihr ändert sich (wie mit dem Faserbündeltiter) die NH_3-Konzentration des Fällwassers. Da diese an sich äußerst gering ist, kann auch eine Aenderung von Q_W in dieser Beziehung nur von untergeordneter Bedeutung sein.

Sie ändert aber auch die Differenzen der Faser- und Wassergeschwindigkeit und damit die Höhe der Reibungskraft.

Es hat sich gezeigt, daß dieser Einfluß aus später leichter zu verstehenden Gründen in den bisher praktisch üblichen Grenzen gering ist. Auf eine weitergehende Untersuchung wurde vorläufig verzichtet. Bis auf wenige Ausnahmen ist die Wasserdurchflußmenge bei allen Versuchen konstant gehalten worden.

f) Die Trichterlänge und Trichterform

Der Trichterform kommt für die Mechanik des Spinnvorgangs mit normalem Regime eine geringe Bedeutung zu; erst sehr extreme bisher noch nicht ausprobierte Formen können einen beträchtlichen Einfluß auf die mechanischen Vorgänge des Spinnens ausüben. Das rührt davon her, daß das Volumen des Faserbündels gerade beim Kupfer-Streckspinnverfahren verhältnismäßig groß ist und daher auch ein ziemlich großes Trichtervolumen erfordert; daher wird die Wassergeschwindigkeit im größten Teil des Trichters sehr gering und liegt so tief unter der Fadengeschwindigkeit, daß die für die Reibungskraft maßgebende Differenz $v_F - v_W$ nur wenig von v_F abweicht (vgl. Abb. 2). Erst ganz unten im Trichter, wo sich sein Querschnitt gegen den Ausfluß zu stark verringert, nimmt die Wassergeschwindigkeit höhere Werte an. Dort aber ist die Koagulation des Fadens in der Regel beendet, so daß die dort herrschende Zugkraft den Faden nicht mehr deformieren kann, Unterschiede in der Zugkraft also auch keine Unterschiede in der Lage oder Form der Kennlinien verursachen können. Es ist daher generell kaum von Bedeutung, ob der Trichter mehr oder weniger Volumen besitzt, mehr oder weniger konisch oder zylindrisch ist, usw.; d. h. ein Trichter, der das vom Faserbündel geforderte Volumen besitzt und von der normalen Wassermenge, wie sie betriebsmäßig üblich ist, durchflossen wird, weicht in seinem größten Teil nur unmerklich von einer unendlich großen, ruhenden Wassermasse (stillstehendes Bad) ab. Es ist wahrscheinlich — aber vorläufig noch nicht weiter untersucht —, daß die Trichterform und seine Abmessungen einen Einfluß auf Wasserwirbel ausüben, welche durch die Beschleunigung der Faser entstehen und sich ablösen. Diese Wirbel können zwar auf den eigentlichen Streckvorgang nur örtlich und zeitlich sehr begrenzte Wirkungen ausüben, die sich bei der integralen Betrachtung des Spinnvorgangs kompensieren; sie mögen aber von einer gewissen Bedeutung sein für die

Durchmischung des Fällwassers, dessen chemische Zusammensetzung sich ja wegen des Herauslösens von Cu, NH_3 und Salzen während des Spinnprozesses längs des Trichters ändert und können auch den Ansatz des ausfallenden Kupferhydrats an den Trichterwänden beeinflussen.

Auch der Länge des Trichters kommt für die mechanischen Vorgänge beim Spinnen nur eine sekundäre Bedeutung zu. Von der Minimaltrichterlänge an, die erforderlich ist, um bei gegebenem Fasertiter, Abzugsgeschwindigkeit und Fällwassertemperatur die Koagulation bis zum Trichterende zu Ende zu führen, hat eine vergrößerte Trichterlänge keinen Einfluß auf die Form und Lage der Kennlinien; sie verlängert lediglich die Kurve des Verlaufs der Zugkraft — die Zugkraft f_1 am Trichterende wird höher — doch macht dies auf die physikalischen Eigenschaften des Fadens nicht sehr viel aus, da ja bei den genannten Voraussetzungen der Faden schon von der Minimallänge an völlig koaguliert ist und die Zugkraft im weiteren Bereich des verlängerten Trichters nie so hohe Werte erreichen kann, daß sie den koagulierten Faden noch zu deformieren vermag.

Dagegen erlaubt eine größere Trichterlänge, die Fällwassertemperatur zu senken. Hierbei wird der Verlauf der Koagulation verlangsamt, ihre Beendigung also in größere Entfernung von der Brause geschoben. Eine solche Temperatursenkung ist nicht nur wirtschaftlich vorteilhaft, sondern hat noch eine Wirkung auf die Mechanik des Spinnvorgangs, die an späterer Stelle näher erläutert wird.

Da nun der gewünschte Charakter der fertigen Kunstseide, insbesondere die verlangte Weichheit bzw. Griffigkeit des Fadens, nur erreicht werden kann, wenn der Faden bis zum Trichterende einen bestimmten Koagulationszustand erreicht hat (normalerweise in der Fabrikation einen etwas vor dem Blaufadenzustand liegenden), so leuchtet ein, daß eine Temperatursenkung nur ermöglicht wird durch entsprechende Verlängerung des Trichters.

Da diese letzte Ueberlegung nur fabrikatorischer Natur ist, die Wirkung einer Temperaturänderung des Fällwassers aber für grundsätzliche Untersuchungen auch ohne Berücksichtigung des Charakters (Griffs) der fertigen Kunstseide studiert werden kann, und im übrigen, wie gesagt, die Trichterlänge als solche an der Mechanik des Spinnvorgangs nichts ändert, so sind die Versuche, die im vorliegenden Bericht beschrieben werden, zum allergrößten Teil mit einem einzigen Trichter gemacht worden, dessen Länge 38,3 cm betrug, und dessen Form durch die Form der angewendeten Spinnbrausen (einreihige Lochanordnung) und die Notwendigkeit der photografischen Aufnahme und der Projizierung des Faserbündels bedingt war (konischer Trichter mit ebenen Begrenzungsflächen).

g) Die chemische Zusammensetzung der Lösung

Für diese hat sich bisher aus rein fabrikationstechnischen Rücksichten empirisch eine Norm ergeben, an der wenig geändert werden kann, wenn man nicht einschneidende Veränderungen im ganzen Herstellungsverfahren riskieren will. Einzelne Faktoren können wohl in geringem Maße geändert werden, doch eignen sich so geringe Intervalle (z. B. Zellulosekonzentrationsänderung zwischen 7 und 9% und ähnliches) nicht für eine systematische Untersuchung, wie sie hier angestrebt wurde. Aehnlich ist es mit der Viskosität der Lösung. Es würde eine besondere, speziell darauf zugeschnittene Arbeit verlangen, wollte man Einflüsse dieser Art auf die Mechanik des Spinnvorganges einigermaßen erschöpfend untersuchen.

Aus diesen Gründen beschränkt sich die vorliegende Arbeit auf das Studium der Mechanik des Spinnvorganges unter Zugrundelegung der normalen „Betriebs"-Lösung. Selbst die zweifellos sehr wichtige Frage des Zelluloserohmaterials wurde nicht behandelt; d. h. alle Versuche wurden mit einem wesentlich homogenen Rohstoff unternommen.

Kleine Aenderungen, sowohl im Rohstoff wie in der Zusammensetzung der Lösung, mußten in Kauf genommen werden, da die Lösung für die Versuche einfach der Fabrikation entnommen wurden. Spätere Arbeiten, die vorgesehen sind, um die genannten Faktoren systematisch zu untersuchen, werden vielleicht gewisse Korrektionen an den Ergebnissen und Erweiterungen derselben ergeben.

h) Chemische Zusammensetzung des Fällwassers

Es gilt hier das gleiche wie für die Lösung; d. h. irgendwelche Einflüsse der Zusammensetzung des Fällwassers wurden nicht untersucht. Verwandt wurde für alle Versuche das Betriebsfällwasser, d. h. ein Wasser, welches von seiner natürlichen Härte von ca. 2° auf

0° permutiert wurde und durch gute Filtration von allen Suspensionen befreit war.

Zusammenfassend ist also zu sagen, daß als wesentliche Spinnbedingungen nur Fasertiter, Fällwassertemperatur und Spinngeschwindigkeit anzusehen sind, die deshalb auch vorwiegend in Betracht gezogen wurden.

4. Die Versuchsreihen

Die sämtlichen Versuche gliedern sich in Reihen, innerhalb deren jeweils eine Spinnbedingung unter möglichster Konstanthaltung aller übrigen verändert wurde, und zwar in so weiten Grenzen, wie es unter Aufrechterhaltung eines regulären Spinnvorgangs möglich war. Eine weitere Bedingung, die immer eingehalten werden mußte, war die, daß die Koagulation bis zum Blaufadenzustand innerhalb des Trichters zu Ende geführt sein mußte, und zwar so früh, daß zwecks sicherer Darstellung der v_F-Kurve der Faserdurchmesser auf ein genügend langes Stück im unteren Trichterteil konstant war.

Mit wenigen, zu besonderem Zwecke angeordneten Ausnahmen war der Faserbündeltiter konstant, und zwar: $\Theta = 20$ den.

Konstant blieben ferner bei der großen Mehrzahl der Versuche die Trichterlänge L und die sekundliche Fällwasserdurchflußmenge Q_W. Beide Bedingungen wurden nur bei je einer Versuchsreihe geändert. Es versteht sich ferner, daß das Zelluloserohmaterial, die Lösungszusammensetzung und die chemische Zusammensetzung des Fällwassers soweit konstant waren, als es durch die vom Fabrikationsbetrieb gegebenen Bedingungen möglich war.

Die Hauptveränderungen sind:

1. der Fasertiter τ
2. die Fällwassertemperatur t_W
3. die Spinn- (Abzugs-) Geschwindigkeit v_{F_1}
4. der Deformationsfaktor A.

Der Fasertiter τ wurde im allgemeinen in 7 Stufen zwischen 0,345 und 2,22 den. geändert, und zwar durch Veränderung der Lochzahl in der Spinnbrause bei konstant bleibender gesamter Lösungsdurchflußmenge, welche für einen Bündeltiter von $\Theta = 20$ den. berechnet war. Für einzelne zu bestimmten Zwecken ausgeführte Versuche wurden auch höhere Fasertiter (bis zu 100 den.) hergestellt.

Tabelle I zeigt die angewandten Fasertiter:

Tabelle I

Lochzahl z	Fasertiter τ den	metrische Nummer Nm
9	2,22	4050
12	1,67	5400
18	1,11	8100
21	0,955	9440
36	0,555	16220
44	0,455	19800
58	0,345	26100

Die Grenzen nach unten und oben waren dadurch gegeben, daß bei höheren Titern als $\tau = 2{,}22$ den. die Koagulation in dem zu den Hauptversuchen verwendeten Trichter von der Länge $L = 38{,}3$ cm nicht mehr im Trichter selbst zu Ende geführt werden konnte, und daß bei Titern kleiner als $\tau =$ 0.345 den. die Faserrisse so häufig waren, daß kein geregelter Spinnvorgang mehr zu erzielen war.

Es war nicht möglich, eine Versuchsreihe mit in den angegebenen Grenzen verändertem Fasertiter bei gleichen übrigen Spinnbedingungen durchzuführen. Man konnte nur Trichterlänge, Spinngeschwindigkeit und Deformationsfaktor konstant halten, nicht aber die Fällwassertemperatur. Darum wurden verschiedene Titerreihen durchgeführt, bei welchen Trichterlänge und Abzugsgeschwindigkeit verändert wurden.

Für die Fällwassertemperatur t_W wurden außer einer Versuchsreihe mit sehr großem Temperaturintervall, das nur bei mittleren Titern erzielt werden konnte, eine große Anzahl kleinerer Reihen ausgeführt, bei denen zwei bis drei verschiedene Temperaturen angewandt wurden. Bei den niedrigsten Titern war das erzielbare Temperaturenintervall sehr klein, ebenso bei den höchsten Titern.

Die Spinngeschwindigkeit v_{F_1} wurde für die größte Anzahl der Versuche, die zur Ableitung der Beziehungen zwischen den Fadeneigenschaften und den Spinnbedingungen Fasertiter, Fällwassertemperatur und Deformationsfaktor dienten, konstant gehalten, und zwar betrug sie $v_{F_1} = 41{,}7$ cm · sec.$^{-1}$ $= 25$ m · min^{-1}.

Einige Reihen wurden zum Studium des Einflusses der Spinngeschwindigkeit mit veränderlichem v_{F_1} ausgeführt, wobei aber auch die Fällwassertemperatur nicht konstant gehalten werden konnte.

Da deren Einfluß aber aus den anderen Versuchsreihen ermittelt werden konnte, war man in der Lage, ihn zu eliminieren.

Der Deformationsfaktor A wurde in den weiten Grenzen zwischen A = ca. 70 bis A = ∼ 1000 verändert. (Für die Fabrikation ist normal etwa A = 400—500.) Seine Aenderung wurde erzielt durch Veränderung des Durchmessers der Brausenlöcher. Im übrigen wurde seine fast völlige Bedeutungslosigkeit bald erkannt. Bei den späteren Versuchsreihen wurde meist ein einheitlicher Deformationsfaktor A = ∼ 300 verwendet. Endlich seien noch einige Versuchsreihen von sekundärer Bedeutung erwähnt, die z. T. nur im Rahmen anderer Versuchsreihen ausgeführt wurden. So wurde die Trichterlänge und die Wassermenge verändert, die sonst bei allen anderen Versuchen konstant gehalten wurden.

5. Die Festigkeitsbestimmungen

Sind schon die Bestimmungen der mechanischen Größen beim Spinnprozeß mit einer Menge von Fehlerquellen behaftet gewesen, so tritt durch die Festigkeitsbestimmungen ein neues Moment der Unsicherheit in Erscheinung. Schon bei der normalen Betriebsproduktion schwanken die Einzelwerte der Festigkeitsbestimmungen beträchtlich, selbst wenn alle Regeln für einwandfreie Messungen peinlich beobachtet werden, und erst große Meßreihen geben einen zuverlässigen Mittelwert. Bei den Versuchen war es nun meist nur möglich, Fadenstücke von wenigen Metern zu spinnen, so daß das gesponnene Material oft nur für 10 oder 20 Einzelmessungen ausreichte.

Zudem konnten diejenigen Fäden, welche zur Ausmessung des Faserprofils als Grundlage der ganzen Rechnung dienten, im allgemeinen (mit Ausnahme der dickeren Fasertiter) nicht für Festigkeitsbestimmungen verwandt werden, da sie mit einer Lösung hergestellt werden mußten, die durch Inkorporierung von schwarzem Pigment (Ruß) gefärbt war, weil sonst keine einwandfreie Profilmessung möglich war. Darum mußten Parallelversuche mit ungefärbter Lösung gemacht werden, an welchen dann die Festigkeitsmessungen ausgeführt wurden. Dabei konnte nur die Zugkraft am Trichterende f_1 gemessen werden und als Kontrolle dienen, daß der Spinnprozeß in derselben Weise vor sich ging, wie beim Versuch mit schwarzer Lösung.

Eine besondere Schwierigkeit, die sich auch öfter sehr stark bemerkbar machte, lag für die Festigkeitsbestimmungen darin, daß keine zusätzliche Zugspannung außerhalb des Trichters mehr auf den Faden deformierend wirken durfte, da sonst die Gesetzmäßigkeit zwischen den Vorgängen im Trichter und der Festigkeit durch eine unkontrollierbare Aenderung der Faserstruktur außerhalb des Trichters verfälscht worden wäre.

Diese Bedingung war grundsätzlich überhaupt nicht rigoros einhaltbar, denn der Faden, nachdem er kurz nach dem Trichter das Dynamometer passiert hatte, konnte von dem dahinterliegenden Abzugsorgan (Walze) nicht ohne eine gewisse, wenn auch kleine zusätzliche Zugkraft auf das Aufwickelorgan (Haspel) gebracht werden, die dadurch hergestellt wurde, daß die Umfangsgeschwindigkeit des Aufwickelorgans um einen kleinen Betrag (etwa 3—5%) höher gehalten wurde als die der Abzugswalze. Um Spannungen auf dem Haspel selbst zu vermeiden, mußte die Entkupferung des Fadens vollständig durchgeführt sein, ebenso mußte beim Abnehmen, Waschen und Trocknen jede Zugbeanspruchung der sehr feinen Fäden sorgfältig vermieden werden.

Alles in allem ergab sich eine Unsicherheit in den Festigkeitsbestimmungen, welche bei manchen Versuchen durch öftere Wiederholung so gut wie möglich ausgeglichen wurde.

Bei der Mittelwertbestimmung der Festigkeit wurde grundsätzlich so vorgegangen, daß „Ausreißer", also Werte, die mehr als ∓ 10% vom ersten Mittelwert abwichen, von der endgültigen Mittelwertbildung ausgeschlossen wurde, da bei ihnen eine Anomalität zu vermuten ist. Ausreißer nach unten sind meist durch eine Verunreinigung von einer oder mehreren Fasern (Faserbrüchen) verursacht, solche nach oben durch eine zusätzliche vorübergehende Spannung (etwa durch Einklemmen von Kupferhydrat in die Achsenlagerung des Umlenkröllchen oder am Dynamometer).

Wichtig war noch die Feststellung, ob die größte auftretende Zugspannung, also die am Trichterende σ_1, größenordnungsmäßig unter oder über der Elastizitätsgrenze des Blaufadens liege. Liegt sie nämlich ziemlich weit darunter, so sind kleine zusätzliche Kräfte nach dem Trichterende (etwa durch Reibung im Säurebad) ohne Bedeutung, weil sie den Faden nur elastisch deformieren würden; auch ist man dann sicher, daß die Fadengeschwindigkeit am Trichterende genau gleich der Umfangsgeschwindigkeit des Abzugsorgans ist: v_{F_1} = Spinngeschwindigkeit.

Versuche haben ergeben, daß die größten bei den Versuchen vorkommenden Zugspannungen nur etwa die Hälfte oder höchstens zwei Drittel der Elastizitätsgrenze des Blaufadens betrugen.

Die Festigkeit wird im allgemeinen in $kg \cdot cm^{-2}$ angegeben. In der Textilindustrie wird auch öfter die Zahl der „Reißkilometer"[7]) gebraucht. Hier wird im allgemeinen die Festigkeit in g pro 100 den. angegeben.

Die Systeme hängen in folgender Weise untereinander zusammen, wobei für die Dichte des lufttrocknen Kunstseidefadens aus regenerierter Zellulose der — vielleicht etwas zu hohe — Wert von $W = 1{,}52$ zugrundegelegt ist.

1 g/100 den	=	13,6 $kg \cdot cm^{-2}$
1 „	=	0,09 Reißkilometer
1 $kg \cdot cm^{-2}$	=	0,0736 g/100 den
1 Reißkilometer	=	11,1 g/100 den

Es wird nochmals darauf hingewiesen, daß die bei diesen Untersuchungen auftretenden Werte der Reißfestigkeit, da sie nur durch die Kräfte im Trichter bestimmt werden, niedriger liegen als die Werte für fabrikationsmäßig gesponnene Fäden, bei welchen immer äußere Zugkräfte außerhalb des Trichters angewandt werden. (Teil B und C folgen.)

[7]) Reißkilometer ist die Fadenlänge, bei welcher der senkrecht aufgehängte Faden unter seinem eigenen Gewicht reißt.

Aus dem Forschungslaboratorium der Zellstofffabrik Waldhof, Wiesbaden-Kostheim

Thermodynamik und Statistik hochmolekularer Lösungen. II*)

Zusammenfassender Bericht

Von Arnold Münster

(Eingegangen am 12. Oktober 1948)

Bezeichnungen

F = freie Energie nach Helmholtz
T = absolute Temperatur
P = osmotischer Druck
R = Gaskonstante
$\Delta\mu_2$ = freie Energie der Verdünnung
Δs_2 = Verdünnungsentropie
ΔH_2 = Verdünnungswärme
a_2 = Aktivität des Lösungsmittels
V_i = partiales Molvolumen der Komponente i
d_i = Dichte der Komponente i
M_i = Molekulargewicht der Komponente i
N_i = Molenbruch der Komponente i
N_i^* = Volumenbruch der Komponente i
c_g = Gewichtskonzentration in g/l
Ξ = große Verteilungsfunktion (grand partition function)
Ξ' = Summe der zu einer gegebenen Gesamtzahl von Molekülen gehörigen Terme der großen Verteilungsfunktion
$B(T)$ = Verteilungsfunktion der potentiellen Energie
$B'(T)$ = Verteilungsfunktion der potentiellen Energie für die Standard-Konfigurationen
E = potentielle Energie des Gesamtsystems
E_{min} = potentielle Energie der Standard-Konfigurationen
E_0' = potentielle Energie der Standard-Konfigurationen der reinen Substanzen
E_0 = potentielle Energie der Standard-Konfigurationen der unendlich verdünnten Lösung
$d\tau$ = Volumenelement des Konfigurationsraumes
k = Boltzmannsche Konstante
$f_i(T)$ = Verteilungsfunktion der inneren und kinetischen Energie der Komponente i
v_i = effektives freies Volumen pro Molekül der Komponente i
λ_i = absolute Aktivität der Komponente i
N_i = Molekülzahl der Komponente i
z = mittlere Koordinationszahl
qz = Zahl der einem gelösten Molekül direkt benachbarten Gitterplätze
zX_{ii} = Zahl der Paare benachbarter Gitterplätze, die beide mit Molekülen (oder Bausteinen verschiedener Moleküle) der Komponente i besetzt sind
$g(N_1, N_2)$ = Zahl der unterscheidbaren Standard-Konfigurationen einer athermischen Lösung (Kombinationsfaktor)
$g(N_1, N_2, X_{12})$ = Zahl der unterscheidbaren Konfigurationen mit zX_{12} 1—2— Paaren
w_{ii} = Wechselwirkungsenergie zweier benachbarter Gitterplätze, die beide von Molekülen (oder Bausteinen verschiedener Moleküle) der Komponente i besetzt sind
n = Zahl der von einem gelösten Molekül besetzten Gitterplätze; Polymerisationsgrad
σ = Symmetriezahl S
Λ = Zahl der virtuellen Moleküle (S. Teil I, S. 7 f.)
α_n = Störungsparameter (S. Teil I, S. 7 f.)
G^* = lokale Verteilungsfunktion des Betheschen Näherungsverfahrens
ε = Bethe-Parameter
Φ_r = lokale Verteilungsfunktion in der Methode von Münster
χ_2 = empirische Konstante nach Huggins
N_L = Loschmidtsche Zahl

Im allgemeinen bezieht sich der Index 1 auf die gelöste Substanz, der Index 2 auf das Lösungsmittel.

*) Teil I: Kolloid-Z. **110**, 58 (1948). Die Gleichungen aus Teil I werden im folgenden mit einer vorgesetzten I zitiert, z. B. Gl. (I 1).

IV. Theorie der irregulären Lösung

Die irreguläre Lösung ist (wenn wir das Gittermodell voraussetzen) statistisch dadurch definiert, daß 1. jedes der gelösten Moleküle eine beliebige Zahl n von Gitterplätzen besetzt und 2. die potentielle Energie und die Verteilungsfunktionen der zwischenmolekularen Schwingungen etc. nicht mehr für alle Standard-Konfigurationen gleich sind. Die reguläre Lösung ist darin als der Spezialfall $n=1$ enthalten. Es muß also jetzt die vollständige Berechnung von

$$B(T)=\int \exp(-E/kT)\,d\tau \qquad (1)$$

durchgeführt werden. Diese Aufgabe ist naturgemäß wesentlich schwieriger als das Problem der athermischen Lösung; es liegen daher erst verhältnismäßig wenige Untersuchungen darüber vor. Die Methoden zeigen eine gewisse Analogie zu den in der Theorie der athermischen Lösung angewandten. Es ist jedoch zweckmäßig, bevor wir dieselben im Einzelnen besprechen, zunächst einige allgemeine Voraussetzungen zu erörtern, die allen derartigen Rechnungen zugrunde liegen.

Die erste Annahme, die stets gemacht wird, besagt, daß zwischen den Molekülen keine weitreichenden Kräfte auftreten, daß also eine energetische Wechselwirkung nur zwischen unmittelbar benachbarten Gitterplätzen stattfindet. Bei Nichtelektrolyten kann man diese Voraussetzung im allgemeinen als erfüllt ansehen. Sie ermöglicht es, die gesamte potentielle Energie aus Inkrementen kleiner Molekülgruppen zusammenzusetzen; es sind dann die Standard-Konfigurationen abzuzählen, die zu bestimmten Zahlen und Typen von Molekülgruppen gehören. Meistens wird diese Annahme noch dahin spezialisiert, daß die potentielle Energie bereits in Molekülpaaren additiv ist. Dies kann aber nur dann zutreffen, wenn die zwischenmolekulare Wechselwirkung unabhängig von der Orientierung der Moleküle, das Potential also kugelsymmetrisch ist.

Von den meisten Autoren wird ferner angenommen, daß die Verteilungsfunktionen der zwischenmolekularen Schwingungen etc. für alle Standard-Konfigurationen gleich sind. Daß dies nicht zutreffen kann, ist unmittelbar einleuchtend und schon vor längerer Zeit von K. F. Herzfeld im Zusammenhang mit der statistischen Theorie der Kristalle betont worden. Wir werden im folgenden darauf noch einmal zurückkommen und zunächst auch diese Voraussetzung benutzen. Es ist also jetzt das Problem

$$B'(T)=\Sigma \exp(-E_{min}/kT) \qquad (2)$$

zu lösen. Dabei beschränken wir uns zunächst wieder auf binäre Lösungen. Zur Vereinfachung der Aufgabe ist es zweckmäßig, die Energie in geeigneter Weise zu normieren. Wir wollen dies unter der Voraussetzung, daß E_{min} in Paaren additiv ist, etwas eingehender zeigen. Es ist

$$E_{min}=z X_{11} w_{11}+z X_{12} w_{12}+z X_{22} w_{22} \qquad (3)$$

Ferner gilt

$$q N_1=2 X_{11}+X_{12} \qquad (4)$$

$$N_2=2 X_{22}+X_{12} \qquad (5)$$

Setzen wir nun

$$E_0'=\frac{z}{2}(q w_{11} N_1+w_{22} N_2) \qquad (6)$$

und

$$w' \equiv w_{12}-\frac{1}{2}(w_{11}+w_{22}) \qquad (7)$$

so wird

$$E_{min}=E_0'+z X_{12} w' \qquad (8)$$

Wir können aber auch ansetzen

$$E_0=\frac{z}{2}(N_2-q N_1) w_{22}+q z N_1 w_{12} \qquad (9)$$

und

$$w \equiv w_{11}+w_{22}-2 w_{12}. \qquad (10)$$

Dann erhalten wir

$$E_{min}=E_0+z X_{11} w. \qquad (11)$$

In Gl. (8) bzw. (11) tritt, im Gegensatz zu Gl. (3), nur noch ein Energieparameter w' bzw. w auf. Die Größen E_0' bzw. E_0 stellen jeweils die Energie eines Normalzustandes im Sinne der Thermodynamik[2]) dar; wir können sie einfach Null setzen, da sie in den experimentell zugänglichen thermodynamischen Funktionen nicht mehr vorkommen. Da in Gl. (8) für $X_{12}=0$ $E_{min}=E_0'$ wird, wird hier der Normalzustand durch die reinen Komponenten dargestellt. In Gl. (11) ist $E_{min}=E_0$ für $X_{11}=0$. Das bedeutet, daß hier der Normalzustand die unendlich verdünnte Lösung ist.

Es bedarf kaum der Erwähnung, daß die Normierung als solche unabhängig von der oben benutzten Voraussetzung ist. In diesem Falle sind die obigen Gleichungen durch allgemeinere Beziehungen zu ersetzen. Wir werden weiter unten ein Beispiel dafür behandeln.

a) Die Auffüllmethode

Alfrey und Doty[3]) haben die Auffüllmethode für irreguläre Lösungen von Fadenmolekülen verallgemeinert. Wir setzen voraus, daß die Energie in Paaren additiv ist,

und normieren dieselbe nach Gl. (11). Ferner wird sehr große Verdünnung vorausgesetzt. Dann kann man für das (m+1)te Fadenmolekül drei Typen von Gitterplätzen unterscheiden: 1. Solche, die schon besetzt sind, 2. solche, die unbesetzt, aber besetzten benachbart sind, 3. solche, die unbesetzt sind und nur unbesetzte Plätze als nächste Nachbarn haben. Die Zahl der Plätze vom Typ 1 ist nm, die der Plätze vom Typ 2 in sehr verdünnter Lösung näherungsweise zqm und die Zahl der Plätze vom Typ 3 dann $N_2+nN_1-m(zq+n)$. Bei der Abzählung der Konfigurationen müssen Plätze vom Typ 2 mit einem Faktor $\exp(-w/kT)$ multipliziert werden. Dann ist die Zahl der Plätze für den ersten Baustein des (m+1)ten Moleküls (mit $zq \approx n(z-2)$)

$$N_2 + n N_1 - n(z-1)m + n(z-2)\exp(-w/kT)m$$

Der Erwartungswert für die Zahl der Plätze des zweiten Bausteins ist

$$z\frac{N_2 + n N_1 - n(z-1)m + n(z-2)\exp(-w/kT)m}{N_2 + n N_1}$$

der für den dritten und jeden weiteren Baustein

$$\alpha = (z-1)\frac{N_2+nN_1-n(z-1)m+n(z-2)\exp(-w/kT)m}{N_2+nN_1}$$

Die Gesamtzahl der Anordnungsmöglichkeiten für das (m+1)te Molekül ist somit

$$[N_2+nN_1-n(z-1)m+n(z-2)\exp(-w/kT)m]\frac{z}{z-1}\alpha^{n-1}$$

Die völlige Analogie dieser Überlegung mit der Ableitung von Huggins[4]) für die athermische Lösung liegt offen zutage. Mit $z/(z-1) \approx 1$ wird dann

$$B'(T) = \exp(-E_0/kT)\left[\frac{(z-1)^{n-1}}{\sigma_1 N_1!(N_2+nN_1)^{n-1}}\right]^{N_1} \prod_{m=1}^{N_1}\left[N_2 + nN_1 - n(z-1)m + n(z-2)\exp(-w/kT)m\right]^n \quad (12)$$

Wir setzen zur Abkürzung

$$Y \equiv n(z-1) - n(z-2)\exp(-w/kT) \quad (13)$$

Dann lautet Gl. (12)

$$B'(T) = \exp(-E_0/kT)\left[\frac{(z-1)^{n-1}}{\sigma_1 N_1!(N_2+nN_1)^{n-1}}\right]^{N_1} \prod_{m=1}^{N_1}\left[N_2 + nN_1 - Ym\right]^n \quad (14)$$

Wenn wir logarithmieren und die Summierung durch eine Integration ersetzen, wird

$$\ln\prod(N_2+nN_1-Ym)^n = -\frac{n}{Y}\{(N_2+nN_1)[\ln(N_2+nN_1-YN_1)-\ln(N_2+nN_1)] - YN_1[\ln(N_2+nN_1-YN_1)-1]\} \quad (15)$$

Wir erhalten somit für die Verteilungsfunktion der potentiellen Energie der Standard-Konfigurationen

$$\ln B'(T) = -\frac{E_0}{kT} - \frac{n}{Y}N_2\ln\frac{N_2+nN_1-YN_1}{N_2+nN_1} + N_1\ln(N_2+nN_1) + (n-1)N_1\ln(z-1) - nN_1 + \left(1-\frac{n}{Y}\right)nN_1\ln\frac{N_2+nN_1-YN_1}{N_2+nN_1} - N_1\ln N_1 + N_1 - N_1\ln\sigma_1 \quad (16)$$

Nach Gl. (I 28) in Verbindung mit Gl. (I 5) (wenn $F \approx G$ gesetzt wird) oder nach Gl. (I 29) folgt dann für die freie Energie der Verdünnung

$$\Delta\mu_2 = RT\left[\frac{n}{Y}\ln\frac{N_2+nN_1-YN_1}{N_2+nN_1} + \frac{N_1(n-1)}{N_2+nN_1}\right] \quad (17)$$

Für die Verdünnungsentropie erhält man mit Gl. (I 7)

$$\Delta s_2 = RT\frac{\partial Y}{\partial T}\frac{n}{Y^2}\left[\frac{YN_1}{N_2+nN_1-YN_1} + \ln\frac{N_2+nN_1-YN_1}{N_2+nN_1}\right] - R\left[\frac{n}{Y}\ln\frac{N_2+nN_1-YN_1}{N_2+nN_1} + \frac{N_1(n-1)}{N_2+nN_1}\right] \quad (18)$$

und für die Verdünnungswärme

$$\Delta H_2 = RT^2\frac{\partial Y}{\partial T}\frac{n}{Y^2}\left[\frac{YN_1}{N_2+nN_1-YN_1} + \ln\frac{N_2+nN_1-YN_1}{N_2+nN_1}\right] \quad (19)$$

Für $w=0$ wird $Y=n$ und Gl. (18) geht über in die für die athermische Lösung von Huggins[4]) und Flory[5]) abgeleitete Gl. (I 44). Wir setzen $W \equiv wN_1$. Die Entwicklung von Gl. (19) nach Potenzen von W/RT und N_1 ergibt dann

$$\Delta H_2 = -\frac{1}{2}(z-2)n^2 W\left[1-\frac{W}{RT}+\frac{1}{2}\left(\frac{W}{RT}\right)^2-\frac{1}{6}\left(\frac{W}{RT}\right)^3+\ldots\right]N_1^2 - \left\{\frac{2}{3}n^3(z-1)(z-2)W\left[1-\frac{W}{RT}+\frac{1}{2}\left(\frac{W}{RT}\right)^2-\frac{1}{6}\left(\frac{W}{RT}\right)^3+\ldots\right] - \frac{2}{3}n^3(z-2)W\left[1-2\frac{W}{RT}+2\left(\frac{W}{RT}\right)^2-\frac{4}{3}\left(\frac{W}{RT}\right)^3+\ldots\right]\right\}N_1^3\ldots \quad (19a)$$

Bemerkenswert ist, daß auch das Vorzeichen des in N_1 kubischen Gliedes von dem Vorzeichen von W abhängt. Die Entwicklung von Gl. (18) bis zum quadratischen Glied ergibt

$$\Delta s_2 = RN_1\left\{1+\frac{n^2}{2}\left[(z-1)-(z-2)\exp(-W/RT)\left(1+\frac{W}{RT}\right)\right]N_1\right\} \quad (18a)$$

Der Vergleich mit Gl. (I 44) zeigt, daß der von der Solvatation herrührende Extraterm der Verdünnungsentropie bei niedrigen Kon-

zentrationen stets positiv ist, unabhängig von dem Vorzeichen der Verdünnungswärme. Die Verdünnungsentropie einer verdünnten irregulären Lösung ist somit stets größer als die der entsprechenden athermischen Lösung. Durch eine analoge Reihenentwicklung folgt aus Gl. (17)

$$\Delta\mu_2 = -RTN_1\left\{1 + \frac{n^2}{2}\left[(z-1)-(z-2)\exp(-W/RT)\right]N_1\right\} \tag{17a}$$

Die freie Energie der Verdünnung bzw. der osmotische Druck (vergleiche Gl. (I 20) wird somit durch die Solvatation für $W > 0$ gegen die athermische Lösung erhöht, für $W < 0$ erniedrigt.

b) Das Bethesche Näherungsverfahren*)

Die erste Anwendung des Betheschen Näherungsverfahrens in der Theorie der Lösungen erfolgte durch Rushbrooke[6]), der das Problem der streng regulären binären Lösung nach dieser Methode behandelte. Wir wollen zunächst die wesentlichen Gedanken dieser Arbeit kurz wiedergeben, da die spätere Anwendung der Methode auf hochmolekulare Lösungen durch Orr[7]) eine Verallgemeinerung derselben darstellt.

Wir wählen als Normalzustand die reinen Substanzen und schreiben zunächst mit Benutzung von Gl. (6), (7) und (8) die Verteilungsfunktion der potentiellen Energie der Standard-Konfigurationen in der Form

$$B'(T) = \exp(-E_0'/kT)\sum_{X_{12}} g(N_1, N_2, X_{12}) \exp(-zX_{12}w'/kT) \tag{20}$$

Die große Verteilungsfunktion lautet dann

$$\Xi = \sum_{N_1 N_2 X_{12}}\sum\sum g(N_1, N_2, X_{12}) \exp[-(E_0' + zX_{12}w')/kT]\,\xi_1^{N_1}\xi_2^{N_2} \tag{21}$$

mit $\xi = \lambda v f(\tau)$.

Für die weitere Rechnung ist es zweckmäßig, die Gleichgewichtsbedingungen gegenüber den Gl. (I 26) und (I 27) etwas zu modifizieren. Wir fassen zunächst in Gl. (21) die Terme zusammen, für die $N_1 + N_2 = \text{const.}$ ist. Sind Ξ' die Glieder dieser neuen Reihe, so gilt für das Gleichgewicht

$$\frac{\partial \ln \Xi'}{\partial (N_1 + N_2)} = 0 \tag{22}$$

Die hierdurch definierte Verteilungsfunktion Ξ' enthält jetzt noch die Summierung über alle Werte von N_1/N_2 mit der Nebenbedingung $N_1 + N_2 = \text{const.}$ Die Mittelwerte ergeben sich aus den Gleichungen

$$\bar{N}_1 = \xi_1 \frac{\partial \ln \Xi'}{\partial \xi_1}, \qquad \bar{N}_2 = \xi_2 \frac{\partial \ln \Xi'}{\partial \xi_2} \tag{23}$$

und

$$\bar{X}_{12} = -kT \frac{\partial \ln \Xi'}{\partial (zw')} \tag{24}$$

Wir betrachten jetzt eine repräsentative Gruppe aus einem zentralen Gitterpunkt und seinen nächsten Nachbarn, die nicht selbst untereinander nächste Nachbarn seien. Zur Abkürzung setzen wir

$$\eta_{11} \equiv \exp(-w_{11}/kT), \quad \eta_{22} \equiv \exp(-w_{22}/kT), \quad \eta_{12} \equiv \exp(-w_{12}/kT) \tag{25}$$

Da die Gesamtzahl der Gitterpunkte der Koordinationsschale festgelegt ist und es nur auf das Verhältnis der 1- und 2-Moleküle ankommt, benötigen wir nur einen Bethe-Parameter, um die Wechselwirkung der repräsentativen Gruppe mit dem übrigen Gitter zu berücksichtigen. Wir charakterisieren dadurch das Auftreten eines 1-Moleküls in der Koordinationsschale. Dann ist das statistische Gewicht einer Konfiguration, bei welcher der zentrale Gitterplatz der repräsentativen Gruppe durch ein 1-Molekül besetzt ist und in der Koordinationsschale m 2-Moleküle und z-m 1-Moleküle vorkommen

$$\xi_1 (\varepsilon \eta_{11} \xi_1)^{z-m} (\eta_{12} \xi_2)^m$$

und entsprechend, wenn der zentrale Platz durch ein 2-Molekül besetzt ist

$$\xi_2 (\varepsilon \eta_{12} \xi_1)^{z-m} (\eta_{22} \xi_2)^m$$

Die zu Ξ' analoge Verteilungsfunktion der repräsentativen Gruppe lautet somit

$$G^* = \xi_1 \sum_{m=0}^{z} \binom{z}{z-m} (\varepsilon \eta_{11} \xi_1)^{z-m} (\eta_{12} \xi_2)^m + \xi_2 \sum_{m=0}^{z} \binom{z}{z-m} (\varepsilon \eta_{12} \xi_1)^{z-m} (\eta_{22} \xi_2)^m \tag{26}$$

oder

$$G^* = \xi_1 (\varepsilon \eta_{11} \xi_1 + \eta_{12} \xi_2)^z + \xi_2 (\varepsilon \eta_{12} \xi_1 + \eta_{22} \xi_2)^z \equiv G_1^* + G_2^* \tag{27}$$

Da Ξ' und G^* völlig gleichartige Verteilungsfunktionen für zwei konstante Gesamtzahlen von Molekülen darstellen, müssen sich die mit ihnen gebildeten Mittelwerte wie diese Molekülzahlen verhalten. Es wird daher mit Gl. (23) und (27)

$$\bar{N}_1 = \frac{\bar{N}_1 + \bar{N}_2}{z+1} \xi_1 \frac{\partial \ln G^*}{\partial \xi_1}, \qquad \bar{N}_2 = \frac{\bar{N}_1 + \bar{N}_2}{z+1} \xi_2 \frac{\partial \ln G^*}{\partial \xi_1} \tag{28}$$

und mit Gl. (24) und (27)

*) In diesem Abschnitt werden die mittels der großen Verteilungsfunktion erhaltenen Mittelwerte der Größen N_1 und N_2 mit $\bar{N}_1$ und $\bar{N}_2$ bezeichnet.

$$X_{12} = \tfrac{1}{2}\,\frac{\bar{N}_1 + \bar{N}_2}{z}\,\eta_{12}\,\frac{\partial \ln G^*}{\partial \eta_{12}} \tag{29}$$

da es in der repräsentativen Gruppe z und in dem ganzen Gitter $^1/_2(N_1 + N_2)$ Paare gibt. Wir haben jetzt noch den Parameter ε zu bestimmen. Die Aequivalenzbedingung können wir dahin formulieren, daß die Wahrscheinlichkeit, daß ein bestimmter Platz der Koordinationsschale von einem 1-Molekül und der zentrale Gitterplatz von einem 2-Molekül besetzt ist, gleich sein muß der Wahrscheinlichkeit, daß der zentrale Platz von einem 1-Molekül und ein Platz der Schale von einem 2-Molekül besetzt ist. Diese Forderung führt zu der Gleichung

$$\xi_1\,\frac{\partial G_2^*}{\partial \xi_1} = \xi_2\,\frac{\partial G_1^*}{\partial \xi_2} \tag{30}$$

Aus Gl. (27) und (30) folgt

$$\varepsilon = \left(\frac{\varepsilon\eta_{11}\xi_1 + \eta_{12}\xi_2}{\varepsilon\eta_{12}\xi_1 + \eta_{22}\xi_2}\right)^{z-1} \tag{31}$$

Gl. (28) und (31) liefern

$$\bar{N}_1 = (\bar{N}_1 + \bar{N}_2)\,\frac{G_1^*}{G^*}\,,\quad \bar{N}_2 = (\bar{N}_1 + \bar{N}_2)\,\frac{G_2^*}{G^*} \tag{32}$$

Mit diesen Beziehungen kann Gl. (29) geschrieben werden

$$\bar{X}_{12} = {}^1/_2\,\eta_{12}\left(\bar{N}_1\,\frac{\xi_2}{\varepsilon\eta_{11}\xi_1 + \eta_{12}\xi_2} + \bar{N}_2\,\frac{\varepsilon\xi_1}{\varepsilon\eta_{12}\xi_1 + \eta_{22}\xi_2}\right) \tag{33}$$

Aus den Gl. (32) erhalten wir

$$\frac{\bar{N}_1}{\bar{N}_2} = \frac{\xi_1(\varepsilon\eta_{11}\xi_1 + \eta_{12}\xi_2)^z}{\xi_2(\varepsilon\eta_{12}\xi_1 + \eta_{22}\xi_2)^z} \tag{34}$$

und durch Kombination dieser Beziehungen mit Gl. (31) und (33)

$$\bar{X}_{12} = \bar{N}_1\,\frac{\eta_{12}\xi_2}{\varepsilon\eta_{11}\xi_1 + \eta_{12}\xi_2} = \bar{N}_2\,\frac{\varepsilon\eta_{12}\xi_1}{\varepsilon\eta_{12}\xi_1 + \eta_{22}\xi_2} \tag{35}$$

Aus Gl. (35) folgt

$$(\bar{N}_1 - \bar{X}_{12})(\bar{N}_2 - \bar{X}_{12}) = \bar{X}_{12}^2\,\frac{\eta_{11}\eta_{22}}{\eta_{12}^2} \tag{36}$$

oder mit Gl. (7) und (32)

$$(\bar{N}_1 - \bar{X}_{12})(\bar{N}_2 - \bar{X}_{12}) = \bar{X}_{12}^2 \exp(2w'/kT) \tag{37}$$

Dies ist die sog. quasichemische Gleichung, die zuerst von Guggenheim[6]) rein heuristisch (allerdings unkorrekt, für die weiter unten definierte Größe $\bar{\bar{X}}_{12}$ statt für $\bar{X}_{12}$) aufgestellt und in einer späteren Arbeit[9]) nach einer etwas anderen Methode begründet wurde.

Wir wollen jetzt, bevor wir zu den thermodynamischen Formeln übergehen, die Verallgemeinerung der vorstehenden Ableitung für irreguläre Lösungen von Fadenmolekülen betrachten, die von Orr[7]) durchgeführt wurde. Da die Wechselwirkung der repräsentativen Gruppe mit dem übrigen Teil des Gitters verschieden ist je nachdem, welcher Baustein der Kette den zentralen Gitterplatz besetzt, benötigen wir jetzt einen ganzen Satz von Bethe-Parametern. Setzen wir zunächst voraus, daß n eine ungerade Zahl ist, so können wir die Konfiguration, bei welcher der mittlere Baustein der Kette den zentralen Gitterplatz besetzt, einfach durch ξ_1 darstellen. Die Konfigurationen, bei welchen die nach außen folgenden Bausteine den zentralen Platz besetzen, bezeichnen wir der Reihe nach mit $\varepsilon_1\xi_1$, $\varepsilon_2\xi_1$, .. Aus Symmetriegründen kommt jede derselben zweimal vor. Die Konfigurationen, bei welchen ein endständiger Baustein den zentralen Gitterplatz besetzt, werden durch $\varepsilon'\xi_1$ dargestellt, die, bei welchen derselbe einen Platz der Koordinationsschale besetzt, durch $\varepsilon\xi_1$. Schließlich haben wir noch einen Symmetriefaktor 1/2 zu berücksichtigen. Dann wird die lokale Verteilungsfunktion wieder

$$G^* = G_1^* + G_2^* \tag{38}$$

mit

$$G_1^* = \tfrac{1}{2}z(z-1)\,\xi_1(1 + 2\varepsilon_1 + 2\varepsilon_2 + \ldots 2\varepsilon_{(n-3)/2})\,(\varepsilon\eta_{11}\xi_1 + \eta_{12}\xi_2)^{z-2} + z\varepsilon'\xi_1(\varepsilon\eta_{11}\xi_1 + \eta_{12}\xi_2)^{z-1} \tag{39a}$$

und

$$G_2^* = \xi_2(\varepsilon\eta_{12}\xi_1 + \eta_{22}\xi_2)^z \tag{39b}$$

Dabei ist die ideale Beweglichkeit der Fadenmoleküle vorausgesetzt; für starre Stäbchen entfällt der Faktor $(z-1)$ in Gl. (39a). Nun sind, wenn wir nur die repräsentative Gruppe ins Auge fassen, alle Konfigurationen gleichwertig, bei welchen der zentrale Gitterplatz von einem nicht endständigen Baustein besetzt ist. Wir setzen daher

$$\varepsilon_1 = \varepsilon_2 = \ldots = \varepsilon_{(n-3)/2} = 1 \tag{40}$$

und erhalten

$$G_1^* = \frac{n-2}{2}\,z(z-1)\,\xi_1(\varepsilon\eta_{11}\xi_1 + \eta_{12}\xi_2)^{z-2} + z\varepsilon'\xi_1(\varepsilon\eta_{11}\xi_1 + \eta_{12}\xi_2)^{z-1} \tag{39c}$$

Dieser Ausdruck wird auch erhalten, wenn n eine gerade Zahl ist.

Zur Elimination von ε benutzen wir wieder Gl. (30), die mit (39b) und (39c) liefert

$$\varepsilon = \frac{z-1)(\varepsilon\eta_{11}\xi_1 + \eta_{12}\xi_2)^{z-3}\left[\tfrac{1}{2}(n-2)(z-2) + \varepsilon'(\varepsilon\eta_{11}\xi_1 + \eta_{12}\xi_2)\right]}{(\varepsilon\eta_{12}\xi_1 + \eta_{22}\xi_2)^{z-1}} \tag{41}$$

Da ferner die Wahrscheinlichkeit der Besetzung eines Gitterplatzes durch einen endständigen Baustein sich zu der durch einen

beliebigen der (n — 2) anderen Bausteine wie 2/(n — 2) verhält, folgt aus Gl. (39c)

$$\varepsilon' = \frac{z-1}{\varepsilon\eta_{11}\xi_1+\eta_{22}\xi_2} \tag{42}$$

Um die Mittelwerte des thermodynamischen Gleichgewichtes zu berechnen, müssen wir zunächst die Gl. (28) und (29) den etwas anderen Verhältnissen entsprechend formulieren. Zunächst haben wir für die gelösten Moleküle jetzt nicht den Mittelwert N_1, sondern nN_1, d. h. die mittlere Zahl der von 1-Molekülen besetzten Gitterplätze. Für die konstante Gesamtmolekülzahl der repräsentativen Gruppe gilt dann bei unserer Betrachtungsweise (n + zq)/n. Wir haben somit jetzt

$$n\overline{N}_1 = \frac{\overline{N}_2 + n\overline{N}_1}{(n+zq)/n}\xi_1\frac{\partial \ln G^*}{\partial \xi_1}$$
$$\overline{N}_2 = \frac{\overline{N}_2 + n\overline{N}_1}{z+1}\xi_2\frac{\partial \ln G^*}{\partial \xi_2} \tag{43}$$

und

$$\overline{X}_{12} = \frac{1}{2}\frac{\overline{N}_2 + n\overline{N}_1}{z}\eta_{12}\frac{\partial \ln G^*}{\partial \eta_{12}} \tag{44}$$

Aus Gl. (39b), (39c), (41), (43) und (44) folgt

$$\frac{n\overline{N}_1}{\overline{N}_2 + n\overline{N}_1} = \frac{n}{q}\varepsilon\xi_1(\varepsilon\eta_{11}\xi_1+\eta_{12}\xi_2)(\varepsilon\eta_{12}\xi_1+\eta_{22}\xi_2)^{z-1}/G^* \tag{45}$$

$$\frac{\overline{N}_2}{\overline{N}_2 + n\overline{N}_1} = \xi_2(\varepsilon\eta_{12}\xi_1+\eta_{22}\xi_2)^z/G^* \tag{46}$$

$$\frac{\overline{X}_{12}}{\overline{N}_2 + n\overline{N}_2} = \varepsilon\eta_{12}\xi_1\xi_2(\varepsilon\eta_{12}\xi_1+\eta_{22}\xi_2)^{z-1}/G^* \tag{47}$$

Zweckmäßig schreiben wir noch Gl. (39c) mit Benutzung von (41) und (42) in der Form

$$G^* = (\varepsilon\eta_{12}\xi_1+\eta_{22}\xi_2)^{z-1}\left(\frac{n}{q}\varepsilon^2\eta_{11}\xi_1^2+\frac{n+9}{9}\varepsilon\eta_{12}\xi_1\xi_2+\eta_{22}\xi_2^2\right) \tag{48}$$

Aus Gl. (45), (46), (47) und (48) folgt unmittelbar die verallgemeinerte Form der quasichemischen Gleichung

$$(q\overline{N}_1 - \overline{X}_{12})(\overline{N}_2 - \overline{X}_{12}) = \overline{X}_{12}^2\exp(2w'/kT) \tag{49}$$

Die Lösung dieser quadratischen Gleichung lautet

$$\overline{X}_{12} = -\frac{\overline{N}_2 + q\overline{N}_1}{2[\exp(2w'/kT)-1]}\left\{1-\sqrt{1+\frac{4[\exp(2w'/kT)-1]q\overline{N}_1\overline{N}_2}{(\overline{N}_2+q\overline{N}_1)^2}}\right\} \tag{50}$$

*) In der Orrschen Arbeit fehlt der Exponent 2 im Nenner.

Durch Erweitern mit

$$\left\{1+\sqrt{1+\frac{4[\exp(2w'/kT)-1]q\overline{N}_1\overline{N}_2}{(\overline{N}_2+q\overline{N}_1)^2}}\right\}$$

bringen wir sie auf die Form

$$X_{12} = \frac{q\overline{N}_1\overline{N}_2}{\overline{N}_2+q\overline{N}_1}\frac{2}{\beta+1} \tag{51}$$

mit

$$\beta = \left\{1+\frac{4q\overline{N}_1\overline{N}_2[\exp(2w'/kT)-1]}{(\overline{N}_2+q\overline{N}_1)^2}\right\}^{\frac{1}{2}} \tag{52}^*$$

Um zu den thermodynamischen Funktionen zu gelangen, schreiben wir zunächst unter Benutzung eines neuen Mittelwertes $\overline{X}_{12}$ die Verteilungsfunktion der potentiellen Energie des Gesamtsystems

$$B'(T) = \exp(-E_0'/kT)\exp(-z\overline{\overline{X}}_{12}w'/kT)\,g(\overline{N}_1,\overline{N}_2) \tag{53}$$

Mit Gl. (6) und (I 28) folgt daraus für die freie Energie nach Helmholtz

$$F = -kT\{\overline{N}_1\ln v_1 f_1(T) + \overline{N}_2\ln v_2 f_2(T) + \ln g(\overline{N}_1,\overline{N}_2) - \frac{zqw_{11}}{2kT}\overline{N}_1 - \frac{zw_{22}}{2kT}\overline{N}_2 - \frac{z[w_{12}-\frac{1}{2}(w_{11}+w_{22})]}{kT}\overline{\overline{X}}_{12}\} \tag{54}$$

Nun ist nach Gl. (20) und (53)

$$\exp(-z\overline{\overline{X}}_{12}w'/kT)\,g(\overline{N}_1,\overline{N}_2) = \sum_{X_{12}}\exp(-zX_{12}w'/kT)\,g(\overline{N}_1,\overline{N}_2,X_{12}) \tag{55}$$

und nach Gl. (24)

$$\overline{X}_{12}\sum_{X_{12}}\exp(-zX_{12}w'/kT)\,g(\overline{N}_1,\overline{N}_2,X_{12}) = \sum_{X_{12}}X_{12}\exp(-zX_{12}w'/kT)\,g(\overline{N}_1,\overline{N}_2,X_{12}) \tag{56}$$

Daraus folgt

$$\overline{X}_{12} = \overline{\overline{X}}_{12} - T\frac{\partial\overline{\overline{X}}_{12}}{\partial T} \tag{57}$$

Es wird somit bei Berücksichtigung von Gl.(51)

$$w'\overline{\overline{X}}_{12} = T\int_0^{1/T}w'\overline{X}_{12}\,d(1/T) = \frac{q\overline{N}_1\overline{N}_2}{\overline{N}_2+q\overline{N}_1}\frac{kT}{2}\int_0^{2w'/kT}\frac{2}{\beta+1}\,d\left(\frac{2w'}{kT}\right)$$
$$= \frac{1}{2}kT(\overline{N}_2+q\overline{N}_1)\left[x\ln\frac{\beta+1+2x}{x(\beta+1)}+(1-X)\ln\frac{\beta+1-2x}{(1-x)(\beta+1)}\right] \tag{58}$$

wo

$$x = \frac{q\overline{N}_1}{\overline{N}_2+q\overline{N}_1} \tag{59}$$

ist. Aus Gl. (I 5), (54), (58) und (59) folgt für die freie Energie der Verdünnung (wenn wir das Druckglied vernachlässigen)

$$\Delta\mu_2 = RT\left\{\ln N_2^* - \frac{z}{2}\ln\left[1-\frac{2N_1^*}{z}\left(1-\frac{1}{n}\right)\right]\right\} + \frac{1}{2}RT\ln\frac{\beta+1-2x}{(1-x)(\beta+1)} \tag{60}$$

Der erste Term der rechten Seite ist naturgemäß identisch mit der für die athermische Lösung von Miller[10]), Orr[7]) und Guggenheim[11]) abgeleiteten Formel Gl. (I 75). Durch doppelte Reihenentwicklung nach Potenzen von x und 2w'/kT läßt sich die zunächst ziemlich undurchsichtige Gl. (60) auf eine übersichtliche Form bringen. Man erhält für $n \gg 1$ und verdünnte Lösungen, wenn $2W' \ll RT$

$$\Delta\mu_2 = -RT\frac{N_1^*}{n}\left\{1+\frac{z-2}{z}n\left[\frac{1}{2}-(z-2)\,W'\left[1+\frac{2W'}{RT}-\frac{1}{4}\left(\frac{2W'}{RT}\right)^2+\frac{1}{3}\left(\frac{2W'}{RT}\right)^3\right]\right]N_1^*\right\} \quad (61)$$

Für die Verdünnungsentropie ergibt sich unter den gleichen Voraussetzungen

$$\Delta s_2 = R\frac{N_1^*}{n}\left\{1+\frac{1}{2}\frac{z-2}{z}n\left[1+(z-2)\left[\frac{1}{2}\left(\frac{2W'}{RT}\right)^2+\frac{1}{3}\left(\frac{2W'}{RT}\right)^3\right]\right]N_1^*\right\} \quad (62)$$

und für die Verdünnungswärme

$$\Delta H_2 = \frac{z-2}{z}(z-2)\,W'\left[1+\frac{2W'}{RT}+\frac{1}{2}\left(\frac{2W'}{RT}\right)^3\right]N_1^{*2} - \left(\frac{z-2}{z}\right)^2(z-2)\,W'\left[4\frac{2W'}{RT}+6\left(\frac{2W'}{RT}\right)^3\right]N_1^{*3} \quad (63)$$

Um den Vergleich mit Gl. (19a) und späteren Formeln zu erleichtern, wollen wir Gl. (63) noch unter Benutzung des Energieparameters W anschreiben. Mit Gl. (7) und (10) ergibt sich

$$\Delta H_2 = -\frac{1}{2}\frac{z-2}{z}(z-2)n^2\,W\left[1-\frac{W}{RT}-\frac{1}{2}\left(\frac{W}{RT}\right)^3\right]N_1^2 - \frac{1}{2}\left(\frac{z-2}{z}\right)^2(z-2)\,n^3\,W\left[4\frac{W}{RT}+6\left(\frac{W}{RT}\right)^3\right]N_1^3 \quad (63\,a)$$

Man sieht, daß Gl. (19a) und (63a) zwar in erster Näherung praktisch übereinstimmen, daß aber bei den höheren Gliedern beträchtliche Unterschiede auftreten. Vor allem ist bemerkenswert, daß nach Gl. (63a) das Vorzeichen des kubischen Gliedes unabhängig ist von dem Vorzeichen der Größe W. Bei der Verdünnungsentropie ist nach Gl. (62) der durch die Solvatation bedingte Anteil stets positiv, wie es sich auch aus Gl. (18a) ergab. Die freie Energie der Verdünnung ist nach Gl. (61) für $W > 0$ gegen die der athermischen Lösung erhöht, für $W < 0$ erniedrigt, in Uebereinstimmung mit der Folgerung aus Gl. (17a).

c) Die quasichemische Methode

Guggenheim[12]) gelangt durch folgende Ueberlegung zu der quasichemischen Gleichung: Wir bezeichnen ein Paar benachbarter Gitterplätze, die von verschiedenen Molekülen besetzt sind, durch (12) und entsprechend solche, die von gleichen besetzt sind, durch (11) und (22). Einen Platzwechsel, bei welchem zwei (12) entstehen und je ein (11) und (22) verschwinden, können wir dann symbolisch schreiben

$$(11)+(22) \rightarrow 2\,(12)$$

Fassen wir diese Formel als Gleichung einer chemischen Reaktion auf, so kann für das Gleichgewicht in Analogie zum Massenwirkungsgesetz geschrieben werden

$$\frac{X_{12}^2}{4\,X_{11}\,X_{22}} = \exp\left(-2w'/kT\right) \quad (64)$$

Dieser Gedankengang wirft ein neues Licht auf das Wesen der Betheschen bzw. quasichemischen Näherung. Die korrekte Anwendung des Massenwirkungsgesetzes würde nämlich erfordern, daß im Exponenten der Gl. (64) die Aenderung der freien Energie auftritt. Tatsächlich wird also dort die Aenderung der Entropie vernachlässigt. In der Betheschen Betrachtungsweise beruht dies darauf, daß die Nachbarn des zentralen Gitterplatzes unabhängig voneinander besetzt werden, während in Wirklichkeit zum wenigsten durch Vermittlung der außerhalb der repräsentativen Gruppe gelegenen Gitterplätze eine solche Abhängigkeit besteht (Guggenheim l. c.). Letzten Endes wird somit die Wechselwirkung der repräsentativen Gruppe mit dem übrigen Gitter durch den Parameter ε nur unzureichend erfaßt, wie dies schon bei der athermischen Lösung der Fall war (s. Teil I, S. 10).

Im letzten Abschnitt haben wir Gl. (20) durch eine Mittelwertbildung ausgewertet. Wir können aber auch so vorgehen, daß wir die Summe durch ihren maximalen Term ersetzen (vgl. die analogen Verhältnisse bei der großen Verteilungsfunktion, Teil I, S. 4) und schreiben (wenn $\bar{X}_{12}$ jetzt den Wert von X_{12} für den maximalen Term bezeichnet)

$$B'(T) = \exp\left(-E_0'/kT\right) g\left(N_1, N_2, \bar{X}_{12}\right) \exp\left(-z\bar{X}_{12}w'/kT\right) \quad (65)$$

Die Aufgabe besteht also jetzt in der Ermittlung der Funktion $g(N_1, N_2, \bar{X}_{12})$. Sie wird von Guggenheim[12]) in der Weise gelöst, daß drei Bedingungen formuliert werden, denen diese Funktion genügen muß, und gezeigt wird, daß dies auf den unten angeführten Ausdruck zutrifft. Ein expliziter Beweis dafür, daß diese Bedingungen hinreichend für eine eindeutige Bestimmung sind, wird allerdings von Guggenheim nicht angegeben. Die Bedingungen lauten:

1. $[\ln g(N_1,N_2,\overline{X}_{12})]/N_1+N_2)$ muß homogen vom nullten Grade in N_1 und N_2 sein, damit bei gegebener Temperatur und Zusammensetzung die freie Energie des Systems seiner Größe proportional ist.
2. Für $w'=0$ muß sich $\ln g(N_1,N_2,\overline{X}_{12})$ auf $\ln g(N_1,N_2)$ reduzieren, damit die freie Energie in der Umgebung von $w'=0$ eine stetige Funktion von w' ist.
3. Der Wert von X_{12}, der $g(N_1,N_2,X_{12})\exp(-zX_{12}w'/kT)$ zu einem Maximum macht, muß der quasichemischen Gleichung genügen.

Im Falle $w'=0$ hat die quasichemische Gleichung die Lösung

$$\overline{X}_{12}^{*}=\frac{q\,N_1N_2}{N_2+q\,N_1},\quad 2\overline{X}_{11}^{*}=\frac{(q\,N_1)^2}{N_2+q\,N_1},\quad 2\overline{X}_{22}^{*}=\frac{N_2^2}{N_2+q\,N_1} \tag{66}$$

Mit Benutzung dieser Größen setzen wir an

$$\begin{aligned}\ln g(N_1,N_2,X_{12}) &= \ln g(N_1,N_2)+\ln\frac{(z\,X_{11}^{*})!}{(z\,X_{11})!}\\ &\quad+\ln\frac{(z\,\overline{X}_{22}^{*})!}{(z\,X_{22})!}+\ln\frac{(z\,\overline{X}_{12}^{*})!\,2^{zX_{12}}}{(z\,X_{12})!\,2^{z\overline{X}_{12}^{*}}}\\ &=\ln g(N_1,N_2)+\ln\frac{[\frac{1}{2}z(q\,N_1-\overline{X}_{12}^{*})]!}{[\frac{1}{2}z(q\,N_1-X_{12})]!}\\ &\quad+\ln\frac{[\frac{1}{2}z(N_2-\overline{X}_{12}^{*})]!}{[\frac{1}{2}z(N_2-X_{12})]!}+\ln\frac{(z\,\overline{X}_{12}^{*})!\,2^{zX_{12}}}{(z\,X_{12})!\,2^{z\overline{X}_{12}^{*}}}\end{aligned} \tag{67}$$

Fassen wir X_{12} als einzige unabhängige Variable dieser Gleichung auf, so lautet die Bedingung für das Maximum von $\ln[g(N_1,N_2,X_{12})\exp(-zX_{12}w'/kT)]$

$$\tfrac{1}{2}z\ln(q\,N_1-\overline{X}_{12})+\tfrac{1}{2}z\ln(N_2-\overline{X}_{12})-z\ln\overline{X}_{12}-z\,w'/k\,T=0 \tag{68}$$

Das ist aber in Tat die quasichemische Gleichung Gl. (49). Aus dieser Gleichung sieht man sofort, daß $\overline{X}_{12}$ homogen vom ersten Grade in N_1 und N_2 ist. Daraus folgt, daß $[\ln g(N_1,N_2,\overline{X}_{12})]/(N_1+N_2)$ homogen vom nullten Grade in N_1 und N_2 ist. Schließlich ergibt sich aus Gl. (66) und (67), daß $g(N_1,N_2,\overline{X}_{12})$ sich für $w'=0$ auf $g(N_1,N_2)$ reduziert. Die durch Gl. (67) definierte Funktion genügt somit allen oben aufgestellten Bedingungen. Mit Benutzung von Gl. (I 88) können wir sie schreiben

$$\begin{aligned}\ln g(N_1,N_2,\overline{X}_{12}) &= N_1\ln\rho-\ln N_1!-\ln N_2!+z\ln(q\,N_1)!\\ &\quad+z\ln N_2!-(\tfrac{1}{2}z-1)\ln(N_2+n\,N_1)!-\tfrac{1}{2}z\ln(q\,N_1-\overline{X}_{12})!\\ &\quad-\tfrac{1}{2}z\ln(N_2-\overline{X}_{12})!-z\ln\overline{X}_{12}!\end{aligned} \tag{69}$$

Zur Berechnung der freien Energie ist es jetzt nicht mehr notwendig, über X_{12} zu integrieren, sondern wir haben direkt aus Gl. (I 28) und (65)

$$\begin{aligned}F &= -k\,T\{N_1\ln v_1 f_1(T)+N_2\ln v_2 f_2(T)\\ &\quad+\ln g(N_1,N_2,\overline{X}_{12})-z\,\overline{X}_{12}\,w'/k\,T\end{aligned} \tag{70}$$

Mit Gl. (69) ergibt das

$$\begin{aligned}F &= -k\,T\{N_1\ln v_1 f_1(T)\rho+N_2\ln v_2 f_2(T)-\ln N_1!\\ &\quad-\ln N_2!+z\ln(q\,N_1)!+z\ln N_2!-(\tfrac{1}{2}z-1)\ln(N_2+n\,N_1)!\\ &\quad-\tfrac{1}{2}z\ln(q\,N_1-\overline{X}_{12})!-\tfrac{1}{2}z\ln(N_2-\overline{X}_{12}!-z\ln\overline{X}_{12}!\\ &\quad-z\,\overline{X}_{12}\,w'/k\,T\}\end{aligned} \tag{71}$$

Setzen wir hier für X_{12} den Wert aus Gl. (51) und (52) ein, so ergeben sich durch rein thermodynamische Rechnung wieder die im vorhergehenden Abschnitt abgeleiteten Formeln. Es ist aber bemerkenswert, daß sich die quasichemische Methode auch auf den Fall anwenden läßt, daß die Moleküle des Lösungsmittels mehr als einen Gitterpunkt besetzen. Gl. (71) wird dann völlig symmetrisch in beiden Komponenten, indem jetzt die Größen n, q, ρ auch für das Lösungsmittel eingeführt werden. Vorausgesetzt wird jedoch für beide Komponenten, daß die Moleküle glatte oder verzweigte offene Ketten, aber keine geschlossenen Ringe darstellen.

d) Die Methode von Münster[13, 14, 15])

Alle bisher behandelten Methoden setzen voraus, daß die Energie in Paaren additiv ist und daß die gelösten Moleküle offene Ketten sind. Wie schon erwähnt, kann das erstere nur zutreffen, wenn die zwischenmolekulare Wechselwirkung unabhängig von der Orientierung der Moleküle ist. Man kann jedoch beide Voraussetzungen fallen lassen, wenn man das Problem in folgender Weise behandelt: Wir setzen zunächst in Verallgemeinerung der Gl. (11)

$$E_{min}=E_0+E_s \tag{72}$$

wo E_s die Energieänderung bedeutet, die dadurch auftritt, daß gelöste Moleküle benachbarte Gitterplätze besetzen. Dann kann Gl. (2) geschrieben werden

$$B'(T)=\exp(-E_0/kT)\,(Q+Z) \tag{73}$$

mit

$$Z=\Sigma\,[\exp(-E_s/kT)-1] \tag{74}$$

Hier ist Q die Zahl der Standard-Konfigurationen einer athermischen Lösung. (Es ist $g(N_1,N_2)N_1!N_2!=Q$) und die Summe Z ist über alle Standard-Konfigurationen zu erstrecken, für welche $E_s\neq 0$ ist, bei welchen also Gruppen gelöster Moleküle auftreten, d. h. gelöste Moleküle unmittelbar benachbarte Gitterplätze besetzen (für die übrigen Standard-Konfigurationen verschwindet der Summand automatisch.) Die Zahl der Moleküle, aus denen eine solche Gruppe besteht, sei r und es seien l_r derartige Gruppen vorhanden. Dabei ist noch zu berücksichtigen,

daß jede Gruppe im Hinblick auf Anordnung und Orientierung der gelösten Moleküle wieder eine gewisse Zahl, sagen wir ν_r, Konfigurationen besitzen kann. Für gegebene Konfigurationen ist dann

$$E_s = \sum_r \left(\sum_l E_{lr}\right) \tag{75}$$

wo E_{lr} die Energie der l_r-ten Gruppe aus r-Molekülen bedeutet. Die Energie setzt sich somit additiv aus den Inkrementen der Gruppen zusammen. Die Zahl von Konfigurationen der Gesamtlösung, bei denen gerade jeweils l_r-Gruppen aus r-Molekülen auftreten, sei g_{lr}. Diese Größe hängt von der jeweiligen Konfiguration der Gruppen ab. Die erste Näherungsannahme besteht darin, daß wir sie als Mittelwert über diese Konfigurationen ansetzen. Dann können wir schreiben

$$Z = \Sigma\, g_{lr} \sum_{\nu_{1r}} \cdot\cdot \sum_{\nu_{lr}} \cdot\cdot \Sigma \cdot\cdot \Sigma \{\exp[-\Sigma(\Sigma E_{lr})/kT] - 1\} \tag{76}$$

Die erste Summierung geht r-fach über alle l_r, die folgenden gehen Σl_r-fach über alle je ν_r Konfigurationen der einzelnen Gruppen. Die Auswertung dieser Summe beruht einerseits auf der Methode der virtuellen Moleküle (siehe Teil I, S. 7f.), wobei jede Gruppe wie ein einzelnes Molekül behandelt wird, andererseits auf der Anwendung einer von Ursell[16]) in der Gastheorie benutzten mathematischen Methode. Die Rechnung führt auf ein System von partiellen Differentialgleichungen, die als Potenzreihe mit beliebiger Näherung lösbar sind. Das Resultat lautet bis zur zweiten Näherung

$$\begin{aligned}\ln B'(T,) = &- E_0/kT + N_1 \ln(N_1+\Lambda) + \Lambda \ln(N_1+\Lambda) + N_2 \ln N_2 \\ &- N_1 - N_2 + \frac{1}{2\rho}\frac{N_1^2}{N_2+nN_1}\Phi_2 + \frac{1}{4\rho}\alpha_n n \frac{N_1^3}{(N_2+nN_1)^2}\Phi_2 \\ &- \frac{1}{2\rho^2}\frac{N_1^3}{(N_2+nN_1)^2}\Phi_2^2 + \frac{1}{6\rho^2}\frac{N_1^3}{(N_2+nN_1)^2}\Phi_3\end{aligned} \tag{77}$$

Hier ist

$$\Phi_r = \sum_{\nu_r} [\exp(-E_r^*/kT) - 1] \tag{78}$$

wo E_1^* die Energie einer Gruppe aus r-Molekülen bei gegebener Konfiguration ist und die Summe über alle Konfigurationen einer Gruppe aus r-Molekülen zu erstrecken ist. Wir nennen diese Größe die lokale Verteilungsfunktion einer Gruppe aus r-Molekülen. Aus Gl. (77) folgt mit Gl. (I 28) und (I 5) (wenn wieder das Druckglied vernachlässigt wird) für die freie Energie der Verdünnung (bis zur ersten Näherung)

$$\Delta\mu_2 = -RT N_1 \left\{1 + \frac{1}{2}\left[(\alpha_n+2)n - \Phi_2/\rho\right] N_1\right\} \tag{79}$$

für die Verdünnungsentropie

$$\Delta s_2 = RN_1 \left\{1 + \frac{1}{2}\left[\left(\alpha_n+2\right)n - \left(\Phi_2 + T\frac{\partial\Phi_2}{\partial T}\right)/\rho\right] N_1\right\} \tag{80}$$

und für die Verdünnungswärme

$$\Delta H_2 = -\frac{RT^2}{2\rho}\frac{\partial\Phi_2}{\partial T} N_1^2 \tag{81}$$

Die expliziten Formeln hängen über die Φ_r von den speziellen Eigenschaften der gelösten Moleküle ab. Wir können sie an dieser Stelle nur für den Spezialfall wiedergeben, daß es sich um starre Fadenmoleküle handelt und die Verdünnungswärme negativ ist. In diesem Falle gilt näherungsweise

$$\Phi_2 = (z-2)\, n^2 [\exp(-w/kT) - 1] \tag{82}$$

und es wird

$$\Delta\mu_2 = -RTN_1\left\{1 + \frac{z-2}{z} n^2\left[1 - \frac{1}{2}\exp\left(-W/RT\right)\right] N_1\right\} \tag{83}$$

$$\Delta s_2 = RN_1\left\{1 + \frac{z-2}{z} n^2\left[1 - \frac{1}{2}\exp\left(-W/RT\right)\left(1 + \frac{W}{RT}\right)\right] N_1\right\} \tag{84}$$

Die Formel für die Verdünnungswärme lautet bis zur zweiten Näherung (für $W \ll RT$ und wenn keine Orientierungseffekte auftreten)

$$\begin{aligned}\Delta H_2 = &- \frac{1}{2}\frac{z-2}{z} n^2 W\left[1 - \frac{W}{RT} + \frac{1}{2}\left(\frac{W}{RT}\right)^2 - \frac{1}{6}\left(\frac{W}{RT}\right)^3\right] N_1^2 \\ &- \left\{\frac{4}{3} n^4 \left(\frac{z-2}{z}\right)^2 W\left[1 - \frac{W}{RT} + 2\left(\frac{W}{RT}\right)^2 - \frac{4}{3}\left(\frac{W}{RT}\right)^3\right]\right. \\ &\left. + \frac{1}{4} n^4 \left(\frac{z-2}{z}\right)^2 W\left[1 + 7\frac{W}{RT} - \frac{23}{2}\left(\frac{W}{RT}\right)^2 + \frac{55}{6}\left(\frac{W}{RT}\right)^3\right]\right\} N_1^3\end{aligned} \tag{85}$$

Der Vergleich dieser Formeln mit Gl. (17a), (18a) und (19a) zeigt, daß in der ersten Näherung (in N_1 quadratisches Glied) beide Theorien praktisch zu dem gleichen Ergebnis führen. Auch das kubische Glied unterscheidet sich im wesentlichen nur durch den Faktor n von dem in Gl. (19a) auftretenden. Dagegen ist die Folgerung, daß das Vorzeichen des kubischen Gliedes von dem Vorzeichen von W abhängt, beiden Theorien gemeinsam. Dies gilt auch (wie hier nicht gezeigt werden kann) für den Fall $\Delta H_2 > 0$; allerdings nehmen dann die aus der vorstehenden Theorie abgeleiteten Formeln eine wesentlich andere Gestalt an. Bei niedrigen Konzentrationen ergeben sich für das Vorzeichen des Solvatationsanteils der Verdünnungsentropie und der freien Energie der Verdünnung die gleichen Regeln wie aus den Rechnungen von Alfrey und Doty[8]), Orr[7]) und Guggenheim[12]).

Nach der hier beschriebenen Methode läßt sich auch die Abhängigkeit der zwischen-

molekularen Schwingungen von der jeweiligen Standard-Konfiguration berücksichtigen. Legt man das Einsteinsche Modell der Planckschen Oszillatoren zugrunde, so lautet die Bedingung für die hier durchweg benutzte Näherung

$$W \gg kT \frac{\Delta\nu}{\nu} \tag{86}$$

wo ν die Frequenz im Normalzustand und $\Delta\nu$ ihre Aenderung bedeutet.

Wenn Orientierungseffekte der gelösten Moleküle auftreten, kann man nicht mehr mit dem Parameter W rechnen, sondern muß die Größen E_r^* aus Gl. (78) benutzen. Dadurch lassen sich auch die Fälle erfassen, in denen die partialen thermodynamischen Funktionen im Gebiet verdünnter Lösungen Extremwerte durchlaufen, was nach allen übrigen Methoden, die wir besprochen haben, nicht möglich ist.

e) Beweglichkeit und Polydispersität der Fadenmoleküle

Die Rechnung von Alfrey und Doty[3]) ist unter der Annahme idealer Beweglichkeit durchgeführt worden. Indessen muß hier ebenso wie bei den analogen Untersuchungen von Flory[5]) und Huggins[4]) über die athermische Lösung (s. Teil I, S. 6f.) bezweifelt werden, daß die Theorie wirklich dieser Voraussetzung entspricht. Das Gleiche gilt für die Rechnung von Orr[7]), der ebenfalls ideale Beweglichkeit voraussetzt, während Guggenheim[12]) diesen Punkt offen läßt. Die Größe ρ, welche als einzige die Beweglichkeit enthält, kommt in den experimentell prüfbaren Endformeln nicht mehr vor. In der Theorie von Münster[13]) konnte die lokale Verteilungsfunktion (außer für starre Moleküle) in praktisch verwendbarer Form bisher nur für Zweiergruppen im Spezialfall geringer Beweglichkeit und negativer Verdünnungswärme ermittelt werden. Die Rechnung führt zu dem Ergebnis, daß die Steigung der P/c_g-Kurven einer polymerhomologen Reihe zwar zunächst mit dem Polymerisationsgrad abnimmt, wie dies schon früher von Münster[17]) und G. V. Schulz[18]) aus der Theorie der athermischen Lösung abgeleitet wurde (s. Teil I, S. 13), daß sie aber bei höheren Polymerisationsgraden durch ein Minimum geht und wieder ansteigt. In neuester Zeit hat Orr[19]) nochmals den Zusammenhang zwischen Beweglichkeit und Solvatation untersucht. Der Grenzwert der partialen Mischungswärme des Polymeren bei unendlicher Verdünnung läßt sich in zwei Terme zerlegen, von denen der eine dem gestreckten Fadenmolekül entspricht, während der andere den Einfluß der Verknäulung berücksichtigt. Da der letztere für $N_1 \to 1$ verschwindet, läßt sich der erstere durch Extrapolation der Meßdaten für hochkonzentrierte Mischungen bestimmen. Daraus ergibt sich der Einfluß der Verknäulung auf die Mischungswärme bei unendlicher Verdünnung in befriedigender Uebereinstimmung mit dem Ergebnis der Rechnung. Inwieweit der Verlauf der Verdünnungsentropie durch diesen Effekt beeinflußt wird, läßt sich der Arbeit nicht entnehmen, da die Rechnung nur für unendlich verdünnte Lösungen durchgeführt ist.

Die Verallgemeinerung der Theorie der irregulären Lösung für polydisperse Systeme ist nach der Auffüllmethode und dem Betheschen Verfahren bisher nicht versucht worden und wohl auch mit großen Schwierigkeiten verknüpft. Guggenheim[12]) hat seine Rechnung in allgemeiner Form für Systeme von beliebig vielen Komponenten durchgeführt. Das dabei sich ergebende System von quasichemischen Gleichungen kann jedoch für höhere als binäre Systeme (abgesehen von dem Fall $W' = 0$) nicht mehr explizit gelöst werden, sodaß die praktische Bedeutung der Verallgemeinerung vorläufig gering ist. Dagegen gelang es Münster[16]) nach seiner Methode das Problem der polydispersen Lösung vollständig bis zu den expliziten thermodynamischen Endformeln durchzurechnen. Es ergab sich, daß die thermodynamischen Funktionen im allgemeinen von der Verteilung der Polymerisationsgrade abhängen. Für den Spezialfall starrer Fadenmoleküle mit negativer Verdünnungswärme läßt sich jedoch zeigen, daß der in N_1 quadratische Term exakt, der kubische angenähert nur von dem mittleren Polymerisationsgrad abhängt.

V. Experimentelle Ergebnisse

a) Meßmethoden

Für die thermodynamische Untersuchung verdünnter hochmolekularer Lösungen steht nach wie vor die Messung des osmotischen Druckes weitaus an erster Stelle. In methodischer Hinsicht sind jedoch verschiedene Fortschritte erzielt worden. Neue Osmometer wurden beschrieben von Gee[20]), Gee und Treloar[34]), Kunze[22]), Fuoss und Mead[23]), Zimm und Myerson[24]). Der Apparat von Fuoss und Mead ist von Hengstenberg[25]) im Laboratorium der Badischen Anilin- und Sodafabrik erprobt worden und

hat sich ausgezeichnet bewährt. Ein völlig neues Meßprinzip hat auf Anregung von Svedberg Jullander[26]) mit seiner „osmotischen Waage" entwickelt. Dabei wird die Längenmessung der üblichen Osmometer durch eine Wägung des in die osmotische Zelle hineindiffundierten Lösungsmittels ersetzt. Es wird dadurch möglich, Konzentrationen bis herab zu 0,02% zu messen, während man mit den üblichen Konstruktionen im günstigsten Falle nur bis zu etwa 0,2% gelangt. Allerdings ist der apparative Aufwand, zumal die Forderung an die Temperaturkonstanz, beträchtlich.

Zur Ermittlung der thermodynamischen Funktionen bei höheren Konzentrationen kommt in erster Linie die Messung der Dampfdruckerniedrigung des Lösungsmittels in Betracht. Für direkte Messungen geeignete Apparate haben Gee und Treloar[21]) beschrieben. Diese Autoren haben auch eine indirekte Methode benutzt, bei welcher sich auf der einen Seite des Hg-Manometers der Dampf einer Lösung der Temperatur t_1, auf der anderen der des reinen Lösungsmittels der Temperatur t_2 befindet. t_1 ist vorgegeben, und t_2 wird so eingestellt, daß das Manometer keinen Druckunterschied anzeigt. Der Dampfdruck des reinen Lösungsmittels bei der Temperatur t_2 wird unabhängig bestimmt. Aehnliche Apparate wurden auch von Gee und Orr[27]) benutzt. Bei niedrigen Konzentrationen kann man nach Gee[20]) an Stelle der Dampfdruckerniedrigung die Geschwindigkeit der isothermen Destillation des Lösungsmittels in die Lösung messen, die in gewissen Grenzen jener proportional ist. Ein anderes Verfahren, das ursprünglich auf Signer[28]) zurückgeht, mißt das Dampfdruckgleichgewicht zwischen der zu untersuchenden Lösung und einer zweiten in dem gleichen Lösungsmittel, deren Dampfdruck in dem fraglichen Konzentrationsbereich bekannt ist. Es handelt sich also ebenfalls um isotherme Destillation, bei der jetzt aber die Gleichgewichtskonzentrationen gemessen werden. Geeignete Apparate sind von Gee und Treloar[21]) sowie von Gee und Orr[27]) angegeben worden.

Direkte kalorimetrische Messungen an verdünnten hochmolekularen Lösungen scheinen bisher nicht ausgeführt worden zu sein. Ferry, Gee und Treloar[29]) beschreiben ein Kalorimeter, in welchem sie die Mischungswärmen von Dihydromyrcen und Squalen mit verschiedenen organischen Flüssigkeiten gemessen haben, um daraus die Mischungswärmen entsprechender Kautschuklösungen abzuschätzen. Ein wesentlicher Nachteil dieses Apparates scheint in dem verhältnismäßig großen Dampfraum zu liegen.

Von großer Bedeutung ist die Tatsache, daß man, wie Debye[30, 31]) gezeigt hat, die freie Energie der Verdünnung für verdünnte Lösungen auch aus Lichtstreuungsmessungen bestimmen kann. Apparaturen wurden von Stein und Doty[32]) sowie P. P. Debye[33]) beschrieben.

b) Molekulargewichtsbestimmung

Das wesentliche Problem bei der Bestimmung des Molekulargewichtes aus osmotischen Messungen besteht, wie schon zu Anfang erwähnt, in der Extrapolation der Meßdaten auf unendliche Verdünnung. Diese Schwierigkeit wird durch die Theorie vorläufig nur teilweise behoben. Zwar steht fest, daß die P/c-Kurven bei niedrigen Konzentrationen linear verlaufen, so daß man unbedenklich linear extrapolieren kann, wenn die Meßdaten darauf hindeuten, daß man sich in diesem Gebiet befindet. Indessen sind gerade in der neueren Zeit verschiedene Fälle bekannt geworden, in denen die P/c_g-Kurven schon bei Konzentrationen zwischen 1—5% nicht unbeträchtlich gekrümmt sind. Unter diesen Umständen könnte der Kurvenverlauf theoretisch nur dann bestimmt werden, wenn sich die in den Formeln auftretenden Parameter unabhängig ermitteln ließen. Außerdem ist die Theorie selbst in mehr als einer Hinsicht noch nicht als abgeschlossen zu betrachten. Es sind daher verschiedene Wege eingeschlagen worden, um auch ohne Bindung an spezielle Aussagen der Theorie zuverlässig extrapolieren zu können.

Gee[34]) fand empirisch, daß in einem Gemisch von Benzol mit 15% Methanol Kautschuk in 1proz. Lösung den osmotischen Koeffizienten $g = 1{,}02$ besitzt, d. h. sich praktisch ideal verhält, so daß man direkt aus den Meßdaten ohne Extrapolation nach dem van 't Hoffschen Gesetz das Molekulargewicht berechnen kann*). Später konnte Gee[35]) auch theoretisch zeigen, daß man durch Kombination einer lösenden und einer nichtlösenden Flüssigkeit stets ein gemischtes Lösungsmittel herstellen kann, in welchem die betreffende Substanz für eine gegebene Temperatur das van 't Hoffsche

*) Dieser Effekt ist mittels der Lichtstreuungsmethode auch an dem System Polystyrol — Benzol + 22,5% Methanol nachgewiesen worden[31]).

Gesetz auch bei endlichen Konzentrationen befolgt.

Hoff[36]) trägt in das gleiche Diagramm eine $P/c_g(c_g)$- und eine $P/c_g(P)$-Kurve ein und extrapoliert so, daß beide Kurven sich in der Ordinate schneiden. Es ist leicht einzusehen, daß die Gefahr einer willkürlichen Extrapolation dadurch erheblich verringert wird. Flory[37]) hat die Zuverlässigkeit seiner Extrapolation dadurch kontrolliert, daß die $P/c_g(c_g)$-Kurven des gleichen hochmolekularen Stoffes in zwei Lösungsmitteln mit sehr verschiedener Steigung der Kurven sich in der Ordinate schneiden.

Huggins[38, 39, 40]) hat sich in mehreren Arbeiten mit der Frage beschäftigt, wie die Ergebnisse der theoretischen Untersuchungen für die praktische Molekulargewichtsbestimmung nutzbar gemacht werden können. Er schreibt die Gleichung für die Aktivität des Lösungsmittels in der Form

$$\ln a_2 = \ln N_2^* + \left(1 - \frac{V_2}{V_1}\right) N_1^* + \chi_2 N_1^{*2} \quad (87)$$

Man sieht, daß dieser Ausdruck erhalten wird, wenn man in der Gleichung nullter Näherung $(z \to \infty)$ (Gl. I 44) $1/n = V_2/V_1$ setzt und eine empirische Konstante zufügt, die mit dem Quadrat des Volumenbruches geht. χ_2 enthält somit einerseits die effektive Koordinationszahl z' Gl. (I 45) und somit die Struktur der Phase wie die Beweglichkeit der Fadenmoleküle, andererseits die Abweichungen von der athermischen Lösung, d. h. die Solvatation. Dabei wird in beiden Fällen angenommen, daß die Terme höherer Ordnung in N_1^* vernachlässigt werden können, Die große praktische Bedeutung der Gl. (87) liegt darin, daß einerseits diese Voraussetzung in sehr vielen Fällen zum wenigsten im Gebiet der osmotischen Messungen erfüllt ist, andererseits diejenigen Teile der Theorie, die von spezielleren Annahmen abhängen, in einer einzigen empirischen Konstanten zusammengefaßt werden. Wenn wir den Logarithmus in Gl. (87) bis zum kubischen Glied entwickeln, so ergibt sich mit Gl. (I 6) und (I 20) für den osmotischen Druck

$$\frac{P}{N_1^*} - \frac{RTN_1^{*2}}{3\,\bar{V}_2} = \frac{RT}{\bar{V}_1} + \frac{RT}{\bar{V}_2}\left(\frac{1}{2} - \chi_2\right) N_1^* \quad (88)^{**})$$

*) Die empirische Konstante χ_2 wird von Huggins mit μ_1 bezeichnet. Dieser Buchstabe wird jedoch hier nur für das chemische Potential gebraucht.

**) $\bar{V}_i$ ist das partiale Molvolumen bei dem Mittel der Drucke p und p + P, wenn p der äußere Druck ist.

Führen wir schließlich noch die Gewichtskonzentration, die Molekulargewichte und die Dichten ein, so folgt

$$\frac{P}{c_g} - \frac{RTd_2 c_g^{\,2}}{3\,M_2 d_1^{\,3}} = \frac{RT}{M_1} + \frac{RTd_2}{M_2 d_1^{\,2}}\left(\frac{1}{2} - \chi_2\right) c_g \quad (89)$$

Der Nutzen dieses Ausdrucks ergibt sich z. B. aus der Anwendung auf Florys[37]) Messungen an Polyisobutylenen. Die P/c_g-Kurven sind hier nicht unbeträchtlich gekrümmt. Trägt man dagegen den auf der linken Seite der Gl. (89) stehenden Ausdruck als Funktion von c_g auf, so erhält man Gerade, die sich ohne Schwierigkeit extrapolieren lassen und in der üblichen Weise das Molekulargewicht liefern. Alllerdings ist zu beachten, daß der bei der Ableitung der Gl. (89) benutzte Zusammenhang

$$V_i = M_i d_i \quad (90)$$

streng nur als Grenzgesetz für die unendlich verdünnte Lösung gilt und daher im Gebiet der osmotischen Messungen prinzipiell schon versagen kann. In den bisher untersuchten Fällen scheint dies allerdings nicht zuzutreffen.

Bei einem anderen, ebenfalls von Huggins[39]) stammenden Verfahren wird die Funktion

$$\Phi \equiv -\frac{P\bar{V}_2/RT + \ln N_2^*}{N_1^*} - 1 = -\frac{\bar{V}_2}{\bar{V}_1} + \chi_2 N_1^* \quad (91)$$

in Abhängigkeit von N_1 aufgetragen. Auch hierbei erhält man häufig Gerade, die sich ohne Schwierigkeit extrapolieren lassen und deren Schnitt mit der Ordinate nach Gl. (90) das Molekulargewicht liefert.

Von Gee[41]) wurde vorgeschlagen, als leitenden Gesichtspunkt für die Extrapolation den parallelen Kurvenverlauf polymerhomologer Reihen zu wählen (self consistent scheme). Dagegen ist jedoch einzuwenden, daß einmal oft nicht zu entscheiden ist, ob wirklich polymerhomologe Reihen vorliegen, andererseits der parallele Verlauf der P/c_g-Kurven innerhalb einer polymerhomologen Reihe durchaus nicht die Regel ist, wie früher (Teil I, S. 13) schon theoretisch erörtert wurde und weiter unten an Hand der experimentellen Ergebnisse gezeigt wird.

c) Osmotischer Druck

Der größte Teil der an hochmolekularen Lösungen durchgeführten thermodynamischen Untersuchungen beschränkt sich auf die Messung des osmotischen Druckes und damit der freien Energie der Verdünnung.

Diese Größe ist, wie sich aus den theoretischen Darlegungen ergibt, ziemlich komplexer Natur, und man muß daher mit theoretischen Folgerungen, die sich lediglich auf solche Messungen stützen, vorsichtig sein. Münster[14]) hat gezeigt, wie aus der gleichen athermischen Kurve durch Hinzutreten der Solvatation völlig verschiedenartige Gebilde entstehen können. Andererseits kann man aber auf Grund der gesamten bisherigen theoretischen und experimentellen Untersuchungen annehmen, daß in einer Reihe von Fällen der Einfluß der Solvatation gegenüber den athermischen Gliedern verhältnismäßig gering, in anderen einfach zu überblicken ist; außerdem lassen sich gewisse Aussagen der Theorie an Hand der Messungen des osmotischen Druckes diskutieren, ohne daß dazu die Kenntnis der Verdünnungswärme und der Verdünnungsentropie erforderlich wäre.

Was zunächst die Abhängigkeit des osmotischen Druckes von der Konzentration betrifft, so ergeben alle theoretischen Ansätze sowohl für die athermische wie für die irreguläre Lösung bei hinreichend niedrigen Konzentrationen einen linearen Verlauf der P/c_g-Kurven. Die älteren Untersuchungen zeigen in der Tat im Gebiet osmotischer Messungen fast durchweg diesen Verlauf (Zusammenstellung s. Münster[17])). In den letzten Jahren sind aber mehrere Fälle bekannt geworden, in denen die Kurven in diesem Gebiet durchweg in der gleichen Weise, nämlich konvex gegen die Abszisse, gekrümmt sind. Ein derartiger Verlauf wurde beobachtet an den Systemen Kautschuk-Benzol[21]), Polyisobutylen-Cyclohexan[37]), Polystyrol-Toluol[42]), Polyvinylchlorid-Aceton[43]), Acetylcellulose-Chloroform[36]),Polymethacrylsäuremethylester-Chloroform[36]).

Obwohl die Fehlergrenze osmotischer Messungen in diesem Gebiet schon beträchtlich ist (sie wird von Gee und Treloar[21]) mit 20%, von Flory[37]) in der Größenordnung einiger Prozent angegeben) und auch das Auftreten eines systematischen Fehlers bei diesen niedrigen Konzentrationen noch nicht ausgeschlossen erscheint[43]), kann man doch wohl in Anbetracht der Tatsache, daß die obigen Ergebnisse mit vier verschiedenen Osmometerkonstruktionen erhalten wurden, kaum an der Realität des Effektes zweifeln. Es liegt jedoch kein Grund vor, daraus auf ein Versagen der bisherigen theoretischen Ansätze zu schließen, wie es gelegentlich geschehen ist[44]). Untersucht man nämlich etwa die Ableitung der Gl. (I 52) nach der Methode der virtuellen Moleküle[45]), so zeigt sich, daß die mit dem quadratischen Glied abbrechende Reihenentwicklung an die Voraussetzung $\frac{1}{2}\alpha\, N^* \ll 1$ gebunden ist. Legt man einen empirischen Wert von $z=2{,}3$ zugrunde[17]), so ist mit Gl. (I 51) für starre gestreckte Fadenmoleküle $(z-2)/z=0{,}13$. Bei einem Polymerisationsgrad von $n=100$ kann also Gültigkeit der quadratischen Formel etwa bis zu einem Molenbruch $N_1 \approx 10^{-4}$ erwartet werden, bei einem Polymerisationsgrad von $n=4\cdot 10^3$ wie er bei dem Kautschuk von Gee und Treloar[21]) vorliegt dagegen nur bis zu einem Molenbruch von $N_1 < 10^{-6}$. Die niedrigsten von Gee und Treloar[21]) gemessenen Konzentrationen liegen aber bei $N_1 = 1{,}5\cdot 10^{-6}$, so daß auch vom Standpunkt der Theorie aus hier kein linearer Verlauf der P/c_g-Kurven zu erwarten ist. Das nächste Glied der Reihenentwicklung liefert auch in der Tat die beobachtete konvexe Krümmung gegen die Abszisse (wobei dann allerdings noch eine Korrektur für den Störungseffekt II. Ordnung anzubringen ist). Bei den Messungen von Flory[37]) ist für das höchstmolekulare Polyisobutylen $n=1{,}5\cdot 10^4$, und somit Gültigkeit des quadratischen Gesetzes für $N_1 < 10^{-8}$ zu erwarten, während der niedrigste Meßpunkt bei $N_1 = 4{,}5\cdot 10^{-7}$ liegt. Im Einklang mit diesen Ueberlegungen steht die bei den Messungen an Kautschuk-Benzol[21]), Polyisobutylen-Cyclohexan[37]) und Polystyrol-Toluol[42]) zu beobachtende Tatsache, daß die Krümmung bei den höchstmolekularen Produkten am ausgeprägtesten, dagegen bei den niedrigstmolekularen kaum noch nachzuweisen ist. In analoger Weise ergibt sich, daß für die 0,5proz. Lösung einer Nitrozellulose vom Molekulargewicht 321 000 oder für 2proz. Lösung einer Nitrozellulose vom Molekulargewicht 66 000 ein linearer Verlauf der P/c_g-Kurven zu erwarten ist, wie es nach den Messungen von G. V. Schulz[46]) an Nitrozellulose-Azeton tatsächlich der Fall ist. Huggins[39]) konnte zeigen, daß sich die Krümmung der P/c_g-Kurven von Flory's[37]) Messungen durch den kubischen Term in der Entwicklung von $\ln N_2^*$ nach Gl. (89) praktisch quantitativ darstellen läßt.

Was die quantitative Uebereinstimmung zwischen Theorie und Experiment betrifft, so ist es bei gewissen Systemen (z. B. Nitrozellulose-Azeton[46])) auf keine Weise möglich, die experimentellen P/c_g-Werten aus der Theorie der athermischen Lösung zu berechnen. Bei diesem Beispiel liegt eine vollständige thermodynamische Analyse

vor [47,48,49]), und die Theorie der irregulären Lösung zeigt in der Tat, daß hier der osmotische Druck durch die Solvatation gegenüber der athermischen Lösung wesentlich erhöht wird. In den meisten Fällen kommt man aber mit den athermischen Formeln zu quantitativer Uebereinstimmung zwischen Theorie und Experiment, wenn man für die Koordinationszahl Werte $3 > z > 2$ wählt[17]). Diese Werte liegen auffallend niedrig; es erscheint indessen nicht angängig, daraus einen grundsätzlichen Einwand gegen die mit Hilfe des Gittermodells entwickelten theoretischen Formeln abzuleiten, wie es z. B. Flory[42]) tut. Allerdings scheint die Berücksichtigung der Solvatation an diesen Werten nicht viel zu ändern (vergl. z. B. [13])). Es ist jedoch in neuerer Zeit gezeigt worden, daß beim Uebergang von der kristallinen zur flüssigen Phase die Koordinationszahl kleiner werden kann[50]) und auch Werte $z < 4$ vorkommen[51]), so daß die obigen Werte (die ja Mittelwerte darstellen) nicht von vornherein als physikalisch sinnlos zu betrachten sind. Ferner könnten die kleinen z-Werte dadurch zustande kommen, daß die Fadenmoleküle beweglich sind, da sich in diesem Falle kleinere Abweichungen von der idealen Lösung ergeben (vergl. Teil I, S. 12f.). Diesem Gesichtspunkt hat schon Huggins[52]) mit der Einführung der effektiven Koordinationszahl z' Rechnung getragen. Münster[17]) hat bei Polyäthylenoxyd-Wasser und Polystyrol-Toluol die Beweglichkeit explizit berücksichtigt (mittels Gl. (I 93)) und findet damit die Koordinationszahlen $z = 5{,}5$ und $z = 2{,}3$. Allerdings ist dabei aus gleich zu erörternden Gründen sehr geringe Beweglichkeit angenommen. Bei dem System Guttapercha-Toluol[53]) (das nach den Messungen praktisch athermisch ist und für das daher Gl. (I 93) streng gilt) lassen sich mit der Koordinationszahl $z = 4$ und einer Segmentgröße $x = 26$ die Meßdaten gut wiedergeben[54]). Für das gleiche System berechnet G. V. Schulz[18]) ein Achsenverhältnis des Segmentes $q_s = 25$, was ausgezeichnet mit dem obigen Wert übereinstimmt.

Bei der Beurteilung der osmotischen Messungen an polymerhomologen Reihen muß man beachten, daß die untersuchten Produkte häufig nicht wirklich polymerhomolog im strengen Sinne sind (d. h. Moleküle besitzen, die sich nur durch die Kettenlänge unterscheiden) und daß in solchen Fällen die theoretischen Formeln nicht anwendbar sind. Dies trifft z. B., wie Huggins[37]) und Münster[17]) bemerkt haben, mit großer Wahrscheinlichkeit auf die Messungen von G. V. Schulz und Dinglinger[53]) an Polymethacrylsäuremethylestern zu. Alfrey, Bartovics und Mark[42]) haben bei Polystyrolen einen solchen Fall mit ziemlicher Sicherheit nachweisen können. Auch die Ergebnisse von Gee und Treloar[21]) an Kautschuk-Benzol sind, wie Gee[41]) bemerkt hat, in diesem Sinne zu deuten. Die folgenden Ausführungen sind also mit einem gewissen Vorbehalt in dieser Hinsicht zu verstehen.

Die konsequente Berücksichtigung der Beweglichkeit der Fadenmoleküle, wie sie insbesondere von Münster[17],[56]) und G. V. Schulz[18]) durchgeführt wurde [Gl. (I 93) und (I 94)] führt zu der Folgerung, daß in einer polymerhomologen Reihe die Steigung der P/c_g-Kurven mit zunehmendem Molekulargewicht abnimmt. Dieser Effekt ist wohl zuerst von G. V. Schulz[46]) an den Systemen Nitrozellulose-Azeton, Polyäthylenoxyd-Wasser und Polystyrol-Toluol beobachtet worden. Ein weiteres Beispiel bieten die Messungen von Staudinger und Daumiller[57]) an Zelluloseazetaten in Chloroform. Mittels der Lichtstreuungsmethode wurde der Effekt von Stein und Doty[32]) an Zelluloseazetaten in Azeton nachgewiesen. Dabei konnte gleichzeitig die mit der Kettenlänge zunehmende Beweglichkeit (Verknäulung) direkt gemessen und somit der von der Theorie geforderte Zusammenhang sichergestellt werden. In der letzten Zeit hat Hengstenberg[56]) osmotische Messungen an Polyvinylchloriden in Azeton durchgeführt, die den Effekt besonders eindrucksvoll zeigen.

Da der Effekt nur bei beweglichen Fadenmolekülen auftritt, hat Münster[17]) ihn benutzt, um zu Aussagen über die Beweglichkeit zu gelangen. Die Rechnung ergibt ziemlich geringe Beweglichkeiten, doch sind diese Resultate noch nicht als endgültig zu betrachten, da die Solvatation nicht berücksichtigt wurde. Der Effekt kann nämlich bei negativer Verdünnungswärme nicht durch die Solvatation erklärt werden; diese bewirkt vielmehr im Gegenteil, daß die Steigung der P/c_g-Kurven mit wachsendem Polymerisationsgrad zunimmt. Bei niedrigen Polymerisationsgraden überwiegt der Einfluß des athermischen Gliedes (doch sind die daraus berechneten Beweglichkeiten naturgemäß zu klein), bei sehr hohen Polymerisationsgraden geht die Steigung durch ein Minimum und nimmt dann wieder zu[13]). Ein solches Minimum tritt in den Systemen Polystyrol-Toluol[44]) und Nitrozellulose-Butylazetat[26]) tatsächlich auf (im letzteren Falle in einem Ge-

biet, das jenseits der Messungen von G. V. Schulz[44]) liegt). Die Fraktionen der Nitrozellulose unterscheiden sich allerdings etwas in ihrem N-Gehalt. Neuerdings haben Badgley und Mark[59]) osmotische Messungen an polymerhomologen Azetylzellulosen in Azeton durchgeführt, welche ebenfalls deutlich das Minimum zeigen. Die niederen Glieder dieser Reihe wurden bei den oben erwähnten Lichtstreuungsversuchen von Stein und Doty[32]) verwendet, bei denen natürlich die Zunahme der Steigung nicht mehr auftritt. Diese Uebereinstimmung der nach völlig verschiedenen Methoden erhaltenen Ergebnisse ist sehr bemerkenswert. Bei den höchsten Gliedern der Reihe nimmt die Steigung erneut ab. Aus den Viskositätsdaten ergibt sich jedoch, daß hier bereits eine beträchtliche Verknäulung vorliegt. Die nur für den Fall geringer Beweglichkeit abgeleiteten theoretischen Formeln[13]) sind daher in diesem Gebiet nicht mehr anwendbar.

Ueber die Abhängigkeit der thermodynamischen Eigenschaften hochmolekularer Lösungen von der Polydispersität scheint nur ein Versuch von G. V. Schulz[44]) vorzuliegen. Er fand, daß zwei Nitrozellulosen von gleichem mittleren Molekulargewicht, aber verschiedener Polydispersität, in Azeton den gleichen Verlauf des osmotischen Druckes zeigen. Da es sich hier um ein System mit negativer Verdünnungswärme und sehr wenig beweglichen Fadenmolekülen handelt, ist dies Ergebnis in Uebereinstimmung mit den Folgerungen aus der Theorie[15], [17]).

An Lösungen kugelförmiger Moleküle scheinen in neuerer Zeit keine osmotischen Messungen ausgeführt worden zu sein. Die älteren Untersuchungen (z. B. an Hämoglobin[60])) stimmen befriedigend mit der Theorie überein[17], [61]). Diese gibt insbesondere den charakteristischen Unterschied im osmotischen Verhalten von Fadenmolekülen und Kugelmolekülen richtig wieder. Für Lösungen kompakter stäbchenförmiger Moleküle ist die Theorie von G. V. Schulz[62]) an Messungen von Adair und Robinson[63]), die Lösungen von Serumglobulin untersuchten, sowie an neuen, noch unpublizierten Messungen von H. H. Weber an Myosinlösungen geprüft worden. Er berechnete nach Gl. (I 46) das Verhältnis von Länge und Querdurchmesser des Moleküls und fand befriedigende Uebereinstimmung mit den Werten, die aus Sedimentationsmessungen ermittelt wurden.

d) Verdünnungswärme und Verdünnungsentropie

Die Zahl der vollständigen thermodynamischen Analysen hochmolekularer Lösungen ist leider nach wie vor sehr klein. Wir wollen daher das gesamte vorliegende Material hier kurz diskutieren.

Die Bestimmungen der Verdünnungswärme und Verdünnungsentropie beruhen durchweg auf den Gl. (I 6) und (I 7), d. h. auf der Messung der Temperaturabhängigkeit des osmotischen Druckes. Direkte kalorimetrische Messungen scheinen, wie schon erwähnt, bisher nicht ausgeführt worden zu sein. Die Fehlergrenze ist daher, zumal in verdünnten Lösungen, beträchtlich. Sie dürfte für die Verdünnungswärme zwischen 10 und 50% liegen.

E. Wolff[51]) hat das System Guttapercha-Toluol in verdünnter Lösung untersucht. Dieser Fall ist von besonderem Interesse, weil er das einzige bisher bekannte Beispiel einer innerhalb der Meßgenauigkeit athermischen Lösung darstellt. Die Ergebnisse lassen sich, wie schon erwähnt, gut durch die Theorie der athermischen Lösung deuten. Merkwürdigerweise zeigt das System Kautschuk-Toluol, das von K. H. Meyer, Wolff und Boissonnas[61]) untersucht wurde, eine deutlich negative Verdünnungswärme. Die quantitative Diskussion dieser Messungen wurde an Hand der Theorie der irregulären Lösung von Münster[18]) durchgeführt. Es ergab sich, daß die Wechselwirkungsenergie zweier Isoprenreste (bezogen auf den Normalzustand der unendlich verdünnten Lösung) 0,8 cal beträgt und der Beitrag der Solvatation zur Verdünnungsentropie hier nur ca. 15% ausmacht. Auf Grund dieser Daten ließ sich der osmotische Druck in guter Uebereinstimmung mit dem Experiment berechnen. Es wurde mit den Formeln für starre Fadenmoleküle und einer Koordinationszahl $z = 2{,}26$ gerechnet. Auf Grund unserer sonstigen Kenntnisse über das Kautschukmolekül (Elastische Eigenschaften des Kautschuks!) und der Ergebnisse bei dem System Guttapercha-Toluol (s. o.) ist anzunehmen, daß dieser z-Wert eine effektive Koordinationszahl im Sinne von Huggins[52]) darstellt. Am eingehendsten ist wohl von allen hochmolekularen Lösungen das System Kautschuk-Benzol untersucht worden, für welches Gee und Treloar[21]) die thermodynamischen Funktionen über den gesamten Konzentrationsbereich tabelliert haben. Die Autoren haben ihre Ergebnisse an Hand der Theorie von Flory[5]) diskutiert und zeigen,

daß diese den Verlauf der Verdünnungsentropie über den ganzen Konzentrationsbereich zwar in großen Zügen richtig wiedergibt, daß aber in verdünnten Lösungen nicht unerhebliche Abweichungen auftreten. Im Zusammenhang mit der Theorie der irregulären Lösungen sind diese Messungen dann wieder von Orr[7]) und Münster[13, 14]) diskutiert worden. Es hat sich gezeigt, daß man zwar für die verdünnte Lösung eine ähnliche Behandlung wie bei dem System Kautschuk-Toluol (s. o.) durchführen kann (wobei sich allerdings ein wesentlich höherer Beitrag der Solvatation zur Verdünnungsentropie ergibt), daß aber die hierbei benutzten Werte der Parameter für höhere Konzentrationen zu unmöglichen Ergebnissen führen. Im Gebiet der kubischen Formel sind die Werte $z=4$, $W \approx -200$ cal (bei Orr $W \approx -400$ cal) einigermaßen brauchbar, doch ist die Uebereinstimmung bei niedrigen Konzentrationen dann wesentlich schlechter, und zwar beträgt nach beiden Autoren bei einem Molenbruch von $x_1 \approx 10^{-5}$ die gemessene Verdünnungsentropie nur zirka 60 Prozent der berechneten. Die Solvatation liefert nach beiden Rechnungen nur einen sehr geringen Beitrag zu der letzteren. Das System Kautschuk-Benzol ist im Gebiet der mittleren Konzentrationen später nochmals von Gee und Orr[27]) mittels einer verbesserten experimentellen Methode untersucht worden. Diese Untersuchungen wurden ergänzt durch kalorimetrische Messungen an den Lösungen von Dihydromyrcen[29]), Squalen[29]) und einem Polyisopren vom Molekulargewicht zirka 4000[27]). Das wesentliche Ergebnis liegt in der Aussage, daß die Größe Δ_{H_2}/x_1^{*2} nicht konstant ist, sondern von dem Wert bei $x_1^* = 1$ zunächst langsam, in verdünnten Lösungen steil abfällt. Das bedeutet, daß Δ_{H_2} sich nicht durch eine quadratische Formel darstellen läßt. Dies Verhalten ist bei den langkettigen Verbindungen stark, bei Squalen schwach ausgeprägt, während für Dihydromyrcen Δ_{H_2}/x_1^{*2} konstant ist; es scheint also mit der Natur der Fadenmoleküle verknüpft zu sein. Die Verdünnungsentropie liegt für mittlere und hohe Konzentrationen erheblich über dem nach Miller[10]) Gl. (I 75) berechneten Wert, in verdünnten Lösungen darunter. Die erste Abweichung wird mit der in der Lösung gegenüber dem reinen Lösungsmittel gestörten Ordnung der Benzolmoleküle, also einem von der bisherigen Theorie nicht erfaßten Orientierungseffekt, in Zusammenhang gebracht, während die zweite durch die Beweglichkeit der Fadenmoleküle (Verknäulung) erklärt wird, die sowohl den Abfall der Verdünnungswärme wie der Verdünnungsentropie erklären soll. Die genauere Diskussion des ersteren Problems in der neuen Arbeit von Orr[19]) wurde bereits erwähnt. Daß die Verdünnungsentropie (die hier ja im wesentlichen durch den athermischen Anteil bestimmt wird) bei niedrigen Konzentrationen wesentlich kleiner ist als sich aus Millers Gl. (I 75) ergibt, folgt bereits aus den Rechnungen von Münster[17]) und G. V. Schulz[18]).

Die bei den Lösungen der Fadenmoleküle auftretende anomale Verdünnungsentropie wurde zum ersten Male von Boissonnas und K. H. Meyer[65]) an dem System Nitrozellulose-Cyclohexanon gefunden. Diese Messungen sind bisher nicht quantitativ diskutiert worden. Das Resultat, daß die prozentuale Abweichung von der idealen Lösung in verdünnter Lösung mit wachsender Konzentration abnimmt, ist theoretisch völlig unverständlich. Das System Nitrozellulose-Azeton ist von G. V. Schulz[47, 48, 49]) über einen weiten Konzentrationsbereich untersucht worden. Die Verdünnungswärme ist durchweg negativ und steigt zunächst quadratisch, dann mit der dritten Potenz des Molenbruches an. Dieser Verlauf läßt sich, ebenso wie die Erhöhung des osmotischen Druckes über den Wert der athermischen Lösung ohne Schwierigkeit aus der Theorie verstehen[14]). Für die Verdünnungsentropie findet Schulz jedoch in verdünnter Lösung praktisch den idealen Wert. Die athermische Verdünnungsentropie müßte also durch irgend einen anderen Effekt kompensiert werden. Die bisherigen Rechnungen über die irreguläre Lösung geben keine Möglichkeit zum Verständnis dieses Sachverhaltes, da sie, wie schon erwähnt, in verdünnter Lösung stets ein positives Zusatzglied zur Verdünnungsentropie der athermischen Lösung liefern. Vielleicht ist die Erklärung in Orientierungseffekten zu suchen; nähere Aussagen lassen sich jedoch zur Zeit noch nicht darüber machen. Ganz ähnliche Verhältnisse hat G. V. Schulz[47, 48]) bei dem System Polystyrol-Toluol gefunden. Auch hier ist eine Erklärung bisher nicht möglich gewesen.

Hagger und van der Wyk[66]) haben das System Azetylzellulose-Tetrachloräthan bei niedrigen Konzentrationen untersucht. Ihr auffallendstes Ergebnis besteht darin, daß die Verdünnungsentropie mit den idealen Werten beginnt und dann bis zu negativen Werten absinkt. Die Verdünnungswärme ist durchweg negativ. Sie kann aber

nicht durch eine quadratische Formel dargestellt werden, und die Analyse ergibt, daß das kubische Glied positives Vorzeichen besitzt[13]). Dagegen ist das kubische Glied des osmotischen Druckes negativ, wie sich aus dem letzten Meßpunkt ergibt. Aehnliche Verhältnisse hat Kunze[22]) an dem System Triazetylzellulose-Dioxan gefunden: Der osmotische Druck durchläuft ein Maximum, die Verdünnungswärme beginnt negativ und steigt durch ein Minimum zu positiven Werten an. Dagegen liegt die Verdünnungsentropie hier erheblich über den Werten der idealen Lösung. Münster[14]) hat gezeigt, daß die thermodynamischen Funktionen in dem hier erwähnten Sinne Extremwerte durchlaufen müssen, wenn in der Lösung Assoziate (Mizellen) von mindestens drei Fadenmolekülen in erheblicher Menge vorhanden sind. Dies ist nur denkbar, wenn die gelösten Moleküle sowohl polare wie unpolare Gruppen enthalten, was bei Azetylzellulose, aber z. B. nicht bei Nitrozellulose zutrifft. Eine quantitative Deutung der Messungen war jedoch bisher nicht möglich. Zum Teil scheint dies an dem hier sehr erheblichen Größenunterschied zwischen den Bausteinen der Fadenmoleküle und den Molekülen des Lösungsmittels zu liegen; es ist hier wohl kaum zulässig, das n in den Formeln des Gittermodells mit dem Polymerisationsgrad zu identifizieren.

In der letzten Zeit ist die Temperaturabhängigkeit des osmotischen Druckes an den Systemen Polyvinylchlorid-Cyclohexanon, Polyvinylchlorid-Butanon-2 und Polyvinylchlorid-Dioxan von Doty und Mishuck[68]) gemessen worden. Die Autoren geben jedoch keine thermodynamische Auswertung ihrer Resultate, sondern beschränken sich auf eine Diskussion der Größe χ_2 in Gl. (89); wir wollen daher an dieser Stelle nicht näher darauf eingehen.

Herrn Dr. J. Hengstenberg danke ich für die Erlaubnis, seine neuen Ergebnisse hier verwenden zu dürfen.

Schrifttum

1. K. F. Herzfeld, Kinetische Theorie der Wärme, Müller-Pouillets Lehrbuch der Physik, Bd. III, 2 (Braunschweig 1925).
2. G. N. Lewis und M. Randall, Thermodynamik, deutsch v. O. Redlich (Wien 1927).
3. T. Alfrey u. P. Doty, J. Chem. Phys. **13**, 77 (1945).
4. M. L. Huggins, J. physic. Chem. **46**, 151 (1942).
5. P. J. Flory, J. Chem. Phys. **10**, 51 (1942).
6. G. S. Rushbrooke, Proc. Roy. Soc. London (A) **166**, 296 (1938).
7. W. J. C. Orr, Trans. Faraday Soc. **40**, 320 (1944).
8. E. A. Guggenheim, Proc. Roy. Soc. London (A) **148**, 304 (1935).
9. E. A. Guggenheim, Proc. Roy. Soc. London (A) **169**, 134 (1939).
10. A. R. Miller, Proc. Cambridge Phil. Soc. **39**, 54, 151 (1943).
11. E. A. Guggenheim, Proc. Roy. Soc. London (A) **183**, 203 (1944).
12. E. A. Guggenheim, Proc. Roy. Soc. London (A) **183**, 213 (1944).
13. A. Münster, Z. Naturforschg. **2a**, 284 (1947).
14. A. Münster, Kolloid-Z. **110**, 200 (1948).
15. A. Münster, Z. Naturforschg. **3a**, 158 (1948).
16. H. D. Ursell, Proc. Cambridge Phil. Soc. **23**, 685 (1927).
17. A. Münster, Z. Naturforschg. **2a**, 272 (1947).
18. G. V. Schulz, Z. Naturforschg. **2a**, 411 (1947).
19. W. J. C. Orr, Trans. Faraday Soc. **43**, 12 (1947).
20. G. Gee, Trans. Faraday Soc. **36**, 1162 (1940).
21. G. Gee u. L. R. G. Treloar, Trans. Faraday Soc. **38**, 147 (1942).
22. F. Kunze, Z. physik. Chem. **188**, 90 (1941).
23. R. Fuoss u. D. Mead, J. physic. Chem. **47**, 59 (1943).
24. B. H. Zimm u. J. Myerson, J. Amer. Chem. Soc. **68**, 911 (1946).
25. J. Hengstenberg, Privatmitteilung.
26. J. Jullander, Ark. Kem. Mineral. Geol. **21 A**, Nr. 8 (1945).
27. G. Gee u. W. J. C. Orr, Trans. Faraday Soc. **42**, 507 (1946).
28. R. Signer, Liebigs Ann. Chem. **478**, 246 (1930).
29. J. Ferry, G. Gee u. L. R. G. Treloar, Trans. Faraday Soc. **41**, 340 (1945).
30. P. Debye, J. Applied Phys. **15**, 338 (1944).
31. P. Debye, J. physic. Coll. Chem. **51**, 18 (1947).
32. R. S. Stein u. P. Doty, J. Amer. Chem. Soc. **68**, 159 (1946).
33. P. P. Debye, J. Applied Phys. **17**, 392 (1946).
34. G. Gee, Trans. Faraday Soc. **36**, 1171 (1940).
35. G. Gee, Trans. Faraday Soc. **40**, 463 (1944).
36. E. A. W. Hoff, Trans. Faraday Soc. **40**, 233 (1944).
37. P. J. Flory, J. Amer. Chem. Soc. **65**, 372 (1943).
38. M. L. Huggins, J. Amer. Chem. Soc. **64**, 1712 (1942).
39. M. L. Huggins, Ind. Eng. Chem. **35**, 216, 980 (1943).
40. M. L. Huggins, Ann. N. Y. Acad. Sci. **44**, 431 (1943).
41. G. Gee, Adv. Colloid Sci. **2**, 145 (1945).
42. T. Alfrey, A. Bartovics u. H. Mark, J. Amer. Chem. Soc. **64**, 1557 (1942).
43. J. Hengstenberg, Privatvermittlung.
44. P. J. Flory, J. Chem. Phys. **13**, 453 (1945).
45. A. Münster, Z. Naturforschg. **1**, 311 (1946).
46. G. V. Schulz, Z. physik. Chem. (A) **176**, 317 (1936).
47. G. V. Schulz, Z. physik. Chem. (A) **180**, 1 (1937).

48. G. V. Schulz, Z. physik. Chem. (B) **40**, 319 (1938).
49. G. V. Schulz, Z. physik. Chem. (A) **184**, 1 (1939).
50. R. Glocker u. H. Henders, Ann. Phys. **43**, 513 (1943).
51. H. Henders u. R. Glocker, Z. Phys. **119**, 265 (1942).
52. M. L. Huggins, Ann. N. Y. Acad. Sci. **43**, 1 (1942).
53. E. Wolff, Helv. chim. Acta **23**, 439 (1940).
54. A. Münster, unveröffentlicht.
55. G. V. Schulz u. A. Dinglinger, J. prakt. Chem. **158**, 136 (1941).
56. A. Münster, Makromol. Chem. **2**, 109 (1948).
57. H. Staudinger u. G. Daumiller, Liebigs Ann. Chem. **535**, 47 (1938).
58. J. Hengstenberg, Privatmitteilung.
59. W. J. Badgley u. H. Mark, J. Physic. Coll. Chem. **51**, 58 (1947).
60. G. S. Adair, Proc. Roy. Soc. London (A) **120**, 573 (1928).
61. G. V. Schulz, Z. Naturforschg. **2a**, 27 (1947).
62. G. V. Schulz, Z. Naturforschg. **2a**, 348 (1947).
63. G. S. Adair u. M. E. Robinson, Biochem. J. **24**, 1864 (1930).
64. K. H. Meyer, E. Wolff u. Ch. G. Boissonnas, Helv. chim. Acta **23**, 430 (1940).
65. Ch. G. Boissonnas u. K. H. Meyer, Helv. chim. Acta **20**, 783 (1937).
66. O. Hagger u. A. J. A. van der Wyk, Helv. chim. Acta **23**, 284 (1940).
67. P. Doty u. E. Mishuck, J. Amer. Chem. Soc. **69**, 1631 (1947).
68. A. Schuchowitzky, Acta Physicochim. URSS **20**, 887 (1945).
69. M. L. Huggins, J. Physic. Coll. Chem. **52**, 298 (1948).
70. R. E. Montonna u. L. T. Jilk, J. Physic. Chem. **45**, 1374 (1941).
71. R. H. Wagner, Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. **16**, 521 (1944).
72. H. H. Weber u. H. Portsehl, Makromol. Chem. (im Druck).
73. A. Dobry, J. Chim. Phys. **36**, 102 (1939).
74. G. Gee, J. Chem. Soc. **1947**, 280.
75. G. Gee, Quart. Rev. Chem. Soc. **1**, 265 (1947).
76. A. R. Miller, The Theory of Solutions of High Polymers (Oxford 1948).

Die unter 68-76 zitierten Arbeiten wurden dem Verfasser erst nach Abschluß des Manuskriptes bekannt. 68 und 69 behandeln die statistische Theorie der athermischen Lösung (69 ohne Gittermodell). In 70—72 sind Osmometer beschrieben. 73 berichtet über osmotische Messungen an dem System Azetylzellulose-Chloroform-Alkohol; dabei ist ebenfalls der auf S. 200 unten rechts erwähnte Effekt beobachtet worden. 74—76 enthalten zusammenfassende Darstellungen der Thermodynamik und Statistik hochmolekularer Systeme.

Sammelbericht über französische Arbeiten auf dem Gebiete der Kolloide zwischen 1940 und 1947

Von Maurice Joly, Paris)*

I. Untersuchungsmethoden und -technik

Zahlreich waren die Untersuchungen über die Photometrie kolloider Systeme. A. Dognon (1, 2) **) legte die Grundlagen der Opacimetrie der Suspensionen fest und (3) präzisierte ihre Bedeutung, wobei er die Notwendigkeit betonte, das Vorgehen dem Untersuchungsziel anzupassen (z. B. Diffusion in Beobachtungsrichtung (diff. antérieure) bei Bestimmung einer Volumenvariation der Teilchen, Querdiffusion (d. latérale) zur Auswertung der Teilchenmassen]. Diese Technik gestattet ein Studium der Entwicklung von Suspensionen; im besonderen konnten A. Dognon u. A. Dumontet (4, 5) auf diese Weise den Mechanismus der Reaktionen der Vorflockung analysieren und z. B. die Eigentümlichkeiten der Reaktion des kolloiden Benzoegummis erklären. A. Boutaric (6) wandte diese Methode auf das Studium kolloider Lösungen von Eiweißkleber (gluten) an. B. Persoz (7) verdankt man einen Trübungsmesser (turbidimètre) auf Photozellen-Grundlage, welcher (8) benutzt wurde, um die Stabilität von Emulsionen einzustufen. A. Dognon (9) hat einen Beitrag zur Lösung der Probleme der Kolorimetrie in trübem Medium geliefert, indem er ein sphärisch integrierendes Kolorimeter konstruierte, welches den Einfluß der Trübung zu eliminieren erlaubt. Die Technik nephelometrischer Dosierungen wurde übrigens durch E. Canals und Mitarbeiter (10) vervollkommnet, welche feststellten, daß nur die Systeme mit kugelförmigen Teilchen in gelatiniertem Medium für diffusimetrisch gesicherte Dosierungen empfänglich scheinen.

Die Untersuchungstechniken für Makromoleküle waren Studienobjekt von C. Sadron (11), welcher im besonderen die Bestimmungsmethoden der Abmessungen kolloider Partikel in dem Fall klärte, wo die Solvatation a priori nicht zu vernachlässigen ist, und zeigte, daß es notwendig wäre, die Diffusionskoeffizienten von Translation und Rotation der Partikel zugleich zu bestimmen.

P. Lepine und Mitarbeiter (12a) entwickelten eine Technik kinematographischen Registrierens der Ultrazentrifugierung, welche deren gesamtes Phänomen durch Projektion nach Wunsch wiederzugeben gestattet; sie (12b) haben außerdem die Technik der Dichtebestimmung von Viren und Proteinen durch Vergleichsultrazentrifugierung mittels schweren Wassers erprobt, wobei die Methode darin besteht, nacheinander in gewöhnlichem und schwerem Wasser zu zentrifugieren (selbstverständlich unter sonst gleichen Bedingungen).

M. Macheboeuf u. A. Monnier (13) haben eine optische, sehr einfache Vorrichtung für die

*) Ins Deutsche übersetzt durch J. L. v. Eichborn-Königstein i. Ts.

**) S. alphabetisches Literaturverzeichnis; die in () gesetzten Ziffern dienen zur Auffindung der Zitate im Text.

Aufzeichnung der Verschiebungen von Proteiden während der Elektrophorese hergestellt.

A. Dognon u. M. Abribat (14) haben ein Tensiometer konstruiert, welches einen sehr wichtigen Fortschritt für die Oberflächenkräftemessung von Lösungen darstellt; A. Dognon u. L. Gougerot (15) haben sich der kontinuierlichen Registrierung von Oberflächen- und Grenzflächentensionen gewidmet.

J. Swyngedauw (16) hat eine Mikromethode für die Bestimmung der Ladung und des isoelektrischen Punktes von Proteinen entwickelt, deren Prinzip in der genauen Messung des Filtrationspotentials besteht.

Für das Studium der mechanischen Eigenschaften makromolekularer Verbindungen haben P. Chevenard u. G. Champetier (17) eine sehr empfindliche mikromechanische Methode entwickelt, welche sie hauptsächlich im Fall hochpolymerer Fasern anwandten.

Auf dem Gebiet der Untersuchungsmethoden für die Wechselwirkung zwischen großen Molekülen oder zwischen Makromolekülen und Lösungsmittel vermerken wir die Arbeiten von P. Girard u. P. Abadie (18) über die Spektren hoher und niedriger Frequenzen; diese Autoren erhielten direkte Angaben über solche Wechselwirkungen, indem sie die Veränderung des Verlustwinkels als Funktion der Wellenlänge ermittelten. J. Delorme u. R. Bluma (19) befaßten sich mit ähnlichen Problemen anläßlich der Beobachtung von Viskositätsanomalien als Funktion der Temperatur.

II. Oberflächenerscheinungen

J. Guastalla (20) verdankt man eine Theorie der unlöslichen monomolekularen Schichten, welche mit Hilfe gewisser einfacher Annahmen folgenden Faktoren Rechnung trägt: Der thermischen Bewegung der Schichtmoleküle, ihren Dipolwechselwirkungen, der Wirkung des Oberflächenfeldes des Wassers und der Modifikation der Orientierung der Wassermoleküle infolge der Gegenwart der Schicht. Der Verfasser hat danach eine Zustandsgleichung abgeleitet, die mit der Erfahrung sehr befriedigend übereinstimmt. Eine Folgerung aus dieser Theorie ist der Vorzeichenwechsel im Oberflächenpotential sehr verdünnter monomolekularer Schichten. J. Guastalla (21) hat genaue experimentelle Studien dazu im Fall der Myristinsäure durchgeführt.

Nach einer Erweiterung der Steigbügelmethode hat R. Matalon (22) die Ausbreitungskurven der Oberflächenschichten von wässrigen Lösungen tensionsaktiver Produkte registriert und daraus Schlüsse auf ihre Struktur und ihre Stabilität gezogen.

Eine systematische experimentelle und theoretische Untersuchung über die Viskosität monomolekularer Schichten ist von M. Joly (23) durchgeführt worden. Die Resultate haben sehr genaue Auskünfte über die molekularen Strukturen und die Organisation in den Oberflächenschichten geliefert, die es M. Joly ermöglichten, eine allgemeine Theorie über die Struktur und die Umwandlungen verschiedener Ordnung in monomolekularen Schichten vorzuschlagen; dieser Autor konnte im besonderen zeigen, daß die Moleküle in den Oberflächenschichten nur in einer endlichen Anzahl diskontinuierlicher Zustände existieren können, wobei der brüske Übergang bei Umwandlungen von einem zum anderen von der Freisetzung oder Blockierung einer gewissen Anzahl von inneren Freiheitsgraden des Moleküls begleitet ist.

Die Proteinschichten waren Gegenstand einer recht großen Zahl von Arbeiten. D. Dervichian (24) schlug nach Studium der Haupteigenschaften eine Strukturtheorie vor, indem er die Quasi-Totalität ihrer Eigenschaften berücksichtigte, und zwar in sehr guter Übereinstimmung mit den durch Röntgenstrahlbeugung erhaltenen Ergebnissen. Eine große Anzahl Isothermen von Proteinschichten wurde von J. Guastalla (25) genau bestimmt, der dabei drei unterschiedliche Gebiete der Kompressionskurven aufdeckte und daraus Angaben über die Molekulargewichte, die molekularen Raumfüllungen den isoelektrischen Punkt und den Dissoziationsgrad gewann. Die Oberflächenfilme von Gelatine wurden besonders von G. Pouradier und M. Abribat (26) studiert, die die Eigenschaften von durch Adsorption und durch Ausbreitung erhaltenen Gelatineschichten miteinander verglichen.

Auf Quecksilber ausgebreitete Schichten wurden weiterhin von H. Devaux studiert, der hauptsächlich die Eigenschaften von Kupfersulfatschichten untersuchte, insbesondere (27) ihre Hydratation, (28) Kristallisation und (29) ihre Affinitätsänderungen.

P. Cotton (30) hat den Ausbreitungsmechanismus von Fettsäuren auf Metalldampfniederschlägen genauer untersucht und die Änderung des Kontaktwinkels mit der Dichte des metallischen Niederschlages sowie die Existenz einer für die Ausbreitung kritischen Dichte gezeigt.

Ziemlich zahlreiche Untersuchungen wurden über die Wechselwirkungen in molekularen Schichten durchgeführt. Wir vermerken insbesondere diejenigen von E. Sajas (31) über die aus Serumalbumin, Cholesterol und Ricinolsäure gebildeten lipido-proteiden Mischfilme; die Arbeiten von R. Moricard u. S. Gothie (32) über die Oxydo-Reduktion von Farbstoffen (Methylenblau, Neutralrot) beim Durchgang durch eine Öl/Wasser-Grenzfläche. Die Bedingungen für Ausbildung, Stabilität und Studium von Komplexen in durch die „Eindringungstechnik" (t. de pénétration) erhaltenen monomolekularen Schichten sind von M. Joly (33) genauer umrissen worden. D. Dervichian u. M. Joly (34) haben diese Methode benutzt, um die Wechselwirkungen einer ganzen Reihe biologisch interessanter Verbindungen zu studieren.

Es ist noch wichtig, gewisse Arbeiten über Adsorptionserscheinungen zu vermerken. So für die Adsorption an der Oberfläche von Lösungen eine Studie von M. Herquet (35) über die statische Oberflächentension von Natriumoleat-Lösungen; A. Boutaric u. P. Berthier (36) schlugen ein Gesetz für die zeitliche Abnahme der Oberflächentension von makromolekularen Lösungen vor und (37) studierten die Wirkung von Elektrolyten auf die Oberflächentension von Lecithinlösungen. C. Cohn (38) untersuchte die Adsorption an Hydrosolen (hydrosols) wie Eisen- und Thorium-Hydroxyden (hydroxydes) und Eisen- und Kupfer-Ferrozyanid, während H. Thibon, A. Maillard u. L. Savon (39) die Eigenschaften von aktivierter Alaunerde klärten und den Ursachen seiner Aktivierung nachgingen. Gewisse Aufklärungen hinsichtlich des Adsorptionseffektes wurden über die Konstitution von kolloiden Partikeln seitens J. Duclaux (40) beigebracht. B. Amphoux (41) hat die selektive dynamische Adsorption binärer und ternärer

Gemische von Dämpfen von Wasser und organischen Flüssigkeiten, Alkoholen oder anderen Kohlenstoffverbindungen (carbures) durch Aktivkohle und Silicagel untersucht und die Ergebnisse mit den statistischen Gegebenheiten verglichen.

Beziehungen zwischen Chromatographie und der Theorie der selektiven Adsorption sind durch P. Meunier (42) entwickelt worden, der sich vor allem dem Studium einer Mesomerieerscheinung infolge Adsorption im Fall des Vitamin A widmete; er (43) studierte ebenso die Wirkung saurer Tone auf aromatische Amine und gab eine Deutung der Adsorption und der verschiedenen beobachteten Färbungen, indem er den elektromeren Effekt der NH_2-Gruppe auf den Benzolring in Betracht zog. Die Frage der Adsorption durch Tone wurde auch durch R. Amiot (44) ins Blickfeld gezogen, der durch eine polarographische Methode das Anhaften von Ba^{++}, Cu^{++}, Ni^{++}, und Al^{+++} aus wäßriger Lösung an Bentonit studierte. Die Beziehungen von Wasser zu pulvrigen Medien wurden von A. Boutaric u. S. Fabry (45) studiert, die die Rolle der Affinität des Pulvers zum Wasser untersuchten. Diese Autoren (46) studierten außerdem die Adsorption von Jod an Zellulose in Gegenwart verschiedener Stoffe durch eine Kapillaraufstiegsmethode. Das Phänomen kapillaren Aufstieges durch Filterpapier wurde im übrigen durch S. Fabry (47) genauer umrissen.

III. Disperse Systeme

Unter dieser Bezeichnung gliedern wir die Emulsionen, Aerosole und Schäume ein.

Die Theorie der Ausbildung und Stabilität von Emulsionen wurde von verschiedenen Autoren weitergeführt. E. Mahler (48) widmete sich speziell dem Problem der zusammenhängenden Phase und entwickelte eine Anschauung, nach welcher die zusammenhängende Phase einer stabilen Emulsion diejenige sein würde, welche das vom Emulsionsmittel bevorzugte Solvens darstellt. Die am meisten ausgearbeitete Theorie der Emulsionen verdankt man D. Dervichian u. F. Lachampt, welche (49) die Struktur von Emulsionströpfchen und (50) die Rolle von monomolekularen Schichten im Emulsionsphänomen klärten, indem sie im besonderen die Bedeutung des physikalischen Zustandes der Adsorptionsschicht und ihrer Löslichkeitseigenschaften aufzeigten; sie (51) legen Gewicht auf die hydro- und lipophile Konstitution der Emulgierungsmittel und die Wahl ihrer Anwendungstemperatur. F. Lachampt (52) hat die Beziehung gezeigt, die zwischen der Umkehrung von Emulsionen und den Phasenwechseln von Seifen besteht, indem er klarstellte, daß für die isotrope Lösung die Seife im Wasser löslich ist, während für die stärkeren Konzentrationen, welche anisotropen Seifenphasen zugehören, das Wasser in der Seife gelöst ist. J. Loiseleur (53) untersuchte die emulgierende Kraft von Aminosäuren und zeigte, daß sie mit der Kettenlänge wächst.

Es sind zahlreiche Untersuchungen über Aerosole zu vermerken. A. Boutaric (54) beschäftigte sich mit der Natur und den Eigenschaften ihrer Systeme. Er (55) bestimmte auch genauer den kolloiden Charakter von Wolken. R. Kling u. G. Gallet (56) brachten eine optische Methode zum Studium von sich rasch verändernden Nebeln in Anwendung; M. Pauthenier u. E. Brun (57) schlugen eine Technik zur Strukturuntersuchung von Nebeln mit Hilfe eines ionisierten elektrischen Feldes vor. G. Vassails (58) präzisierte die Beziehung zwischen Polarität der Moleküle und Ladung der Aerosole, während M. Pauthenieur u. E. Brun (59) eine elektrische Technik zur Umbildung eines Aerosols in ein Organosol veröffentlichten.

Die Bewegung von in der Luft suspendierten Partikeln wurde durch P. Tauzin (60) studiert, der die Effekte der Einwirkung von elektrischem Feld, Licht und Nachbarpartikeln analysierte. In Zusammenarbeit mit L. Rault (61) klärte er die verschiedenen Faktoren der Photophorese. Die Eigentümlichkeiten der Bewegung in Schraubenlinie bei longitudinaler und transversaler Photophorese wurden durch F. Ehrenhaft (62) in mikrophotographischer Technik studiert.

Die Bildungs- und Stabilitätsbedingungen von Schäumen sind von D. Dervichian (63) untersucht worden, der mit F. Lachampt (64) Struktur und Rolle von Schaumbildnern, ihre kritische Konzentration und ihre Anwendungstemperatur genauer bestimmt hat. A. Dognon (65) lieferte einige Vervollkommnungen der Technik des Konzentrierens und der Trennung von Molekülen und Partikeln mittels Schäumen und wandte sie auf die Isolierung von Hämoglobin, Serum, Urobilin, Bilirubin und Gallensalzen an. M. Abribat (66) entwickelte gleichfalls eine neue Methode der Separierung und Fraktionierung mittels Trocknen von Schäumen und machte von ihr Anwendung bei Proteinen, Viren, Vitaminen und Hormonen. R. Marquis (67) hat eine Reihe von Arbeiten der Frage der Beständigkeit von Schäumen gewidmet.

IV. Benetzung und Waschen

Gegenstand einiger Untersuchungen waren Benetzungs- und Reinigungs-Probleme. D. Dervichian u. F. Lachampt (68) bestimmten die Rolle monomolekularer Schichten bei der Benetzung. A. Dognon u. L. Gougerot (69) haben gezeigt, daß die Haysche Reaktion als Methode der physikalischen Charakterisierung der Gallensalze durch die Beobachtung der Sedimentation von Schwefelteilchen in der Lösung eine Flotationsreaktion ist. X. Thiesse u. S. Belon (70) haben versucht, das Benetzungsvermögen und die Aktivierungsenergie der Adsorption an der Quecksilbertropfkathode in Beziehung zu setzen, während R. L. Baticle (71) ein Gesetz der Benetzungsgeschwindigkeit eines festen Pulvers durch eine Flüssigkeit gab und E. Justin-Mueller (72) einen experimentellen Beitrag für das Studium der Reaktionen benetzender Stoffe lieferte.

M. Mathieu (73) hat eine allgemeine Deutung des Mechanismus des Waschvorganges gewagt, während A. Fleury und Mitarbeiter (74) ebenso wie J. P. Sisley (75) und A. Lassieur (76) versucht haben, ein physikalisches Maß der Waschkraft zu geben.

V. Kolloide Elektrolyte

Unter den kolloiden Elektrolyten waren die Seifenlösungen Gegenstand besonderer Aufmerksamkeit. D. Dervichian (77) hat den Begriff des Mizells im allgemeinen präzisiert, indem er speziell den Fall von Seifenmizellen herausstellte, welche aus einem Doppelblatt von Einzelmolekülen gebildet sind. In Zusammenarbeit mit F. Lachampt (78) hat er eine Erklärung für Eigentümlichkeiten des Verhaltens von Seifen auf Grund molekularer

Strukturen gegeben und eine Deutung der Struktur von isotropen und anisotropen Phasen von Seifenlösungen auf Grund von Betrachtungen über Nah- und Fernordnung vorgeschlagen. F. Lachampt (79) hat unsere Kenntnisse über die Phasen von Seifen und ihre Gleichgewichte zusammengefaßt und die Notwendigkeit betont, der Seifenfabrikation wissenschaftliche Grundlagen zu geben. Der Mechanismus der Sol-Gel, Gel-Koagel-Umwandlungen wurde von D. Dervichian (80) auf Grund der Beiträge über das elementare Doppelblatt der Mizelle analysiert. Ein kontinuierlicher Verseifungsprozeß wurde von F. Lachampt u. J. Seemuller (81) verwirklicht, welche die physikalisch-chemischen Voraussetzungen dafür bestimmten.

Die Bedeutung und Wichtigkeit des Kraftschen Punktes wurden von H. Demarcq u. D. Dervichian (82) hervorgehoben, die zu einer sehr genauen Bestimmung der Klärtemperatur von Lösungen von Alkalimetallseifen übergingen und den Einfluß der Kettenlänge und der Natur des Kations zeigten; sie bestimmten zugleich den Mechanismus der Hydrolyse und der Bildung von sauren Seifen.

VI. Sole und Suspensionen

In seiner Theorie des osmotischen Druckes hat sich G. Emschwiller (83) hauptsächlich dem Fall der kolloiden Lösungen gewidmet, indem er eine gewisse Anzahl gelöster Stoffe in einem Lösungsmittel, welches eine gewisse Anzahl konstituierender Bestandteile umfaßt, betrachtete. Der entsprechende Ausdruck für den osmotischen Druck läßt nur das Partialvolumen des Lösungsmittels und die Aktivitäten seiner Bestandteile in der Lösung und im reinen Lösungsmittel eingehen. Die erhaltene Beziehung zwischen osmotischem Druck und freier Mischungsenergie des Lösungsmittels erklärt die experimentellen Ergebnisse von A. Dobry. Dieser hat in Zusammenarbeit mit F. Boyer (84) in der Tat gezeigt, daß für die mittleren Konzentrationen der osmotische Druck der Kolloide vom Lösungsmittel, und zwar im besonderen von den lyotropen Eigenschaften seiner Bestandteile derart abhängt, daß peptisierende Stoffe den osmotischen Druck vermehren, ausflockende ihn vermindern.

A. Boutaric und seine Mitarbeiter haben speziell die Suspensionen von Gummigutt und die Einwirkung verschiedener Substanzen, wie (85) Gallensalze, (86) grenz- oder oberflächen(tomicus)-aktive Stoffe (S. s. tensio-aktives) Stoffe, (87) Soda und (88) Blutserum auf ihre Stabilität untersucht. Die Eigenschaften von Kleber(gluten)-Suspensionen waren Gegenstand einer vertieften Studie seitens A. Boutaric u. S. Fabry (89), welche deren Viskosität, optische Dichte und Oberflächentension gemessen haben. Sie (90) haben gezeigt, daß die Salze von Schwermetallen sehr energisch dispergierenden Einfluß auf kolloide Lösungen von Eiweißkleber haben, deren Peptisierung durch Elektrolyte sie (91) untersuchten. Sie (92) konnten beweisen, daß die Partikel des Klebers negativ geladen sind. Die Ergebnisse hinsichtlich der Viskosität haben (93) eine Annäherung der Eigenschaften kolloider Kleberlösungen an die der Mehrzahl hydrophiler Kolloide sowie (94) die Bestimmung des Quellungskoeffizienten der Partikel ermöglicht.

A. Dognon u. Y. Simonot (95) richteten ihre Aufmerksamkeit auf die Flockung von Harzsuspensionen durch Proteine. M. F. Taboury u. J. Salvinien (96) haben den stöchiometrischen Charakter der durch ein Schutzkolloid begünstigten Dispersion eines sehr wenig löslichen mineralischen Niederschlags aufgedeckt. Von J. Salvinien (97) wurden speziell die Dispersion von Eisen- und Kupferhydroxyden in Gelatine und von Kalziumkarbonat in Ovalbumin untersucht; er leitete daraus eine Deutung der Liesegang-Phänomene her.

A. Boutaric u. P. Berthier (98) haben die Veränderungen der magnetischen Eigenschaften von Eisen(oxyd)hydratsolen (sols d'hydrate ferriques) unter der Einwirkung von Chlorwasserstoffsäure studiert. A. Boutaric u. Anglade (99) untersuchten zudem die Veränderungen der optischen Dichte von sauren Hydrosolen (hydrosols) im Verlauf ihrer Neutralisierung. P. Peyrot (100) maß die Zerstreuung und Depolarisation des Lichtes durch Suspensionen von Bariumsulfat und F. Balma-Perrier (101) führte eine polarometrische Studie der Oberfläche von Silikagel durch, wobei er sich auf die Tatsache stützte, daß die Geschwindigkeit der Mutarotation eines Gemisches von Weinsäure und Antimonfluorid in Gegenwart von Silikagelpulver proportional dessen Oberfläche ist.

B. Persoz u. D. Boido (102) haben das Fallgesetz für lamellare und nadelförmige Körper in viskosem Medium genauer bestimmt und D. Boido (103) gewann daraus eine ziemlich empfindliche Methode granulometrischer Analyse, die vor allem auf das Studium von Pigmenten angewandt wurde.

VII. Gele

Die Eigenschaften von Gelen waren Gegenstand recht zahlreicher Arbeiten, deren Mehrzahl der Gelatine gewidmet war. So stellt J. Swyngedauw (104) physikalisch-chemische Eigenschaften von Gelatinen zusammen, nachdem er speziell (105) die Phänomene, welche im Verlauf der Elektrolyse und Elektroosmose von Gelatine stattfinden (Änderungen der Quellung, der Leitfähigkeit und der Säurestufe-pH) und (106) die Verteilung des Gelwassers zwischen Gelatine, Harnstoff und Elektrolyt untersucht hatte, sowie (107) die Entionisierung einer Flüssigkeit in der isoelektrischen Gelatine mittels Elektrolyse, eine Operation, welche die für die Trennung eines Albumin-Gemisches durch Kataphorese günstigste Säurestufe liefert. F. J. Taboury u. C. Mangin (108) bestimmten die Neutralisierungskurven von Gelatine unter verschiedenen Hydrolysegraden. A. Rousselot (109) schlug eine neue Methode der Entmineralisierung von Gelatinen durch organische Ionenaustauscher vor und (110) zeigte, daß der Mechanismus des Ionenaustausches mit Hilfe eines Resorzin-Formol-Harzes einer wahren chemischen stöchiometrischen Reaktion ähnelt. Er (111) schlug eine Deutung der Änderung des isoelektrischen Punktes durch stufenweise Freisetzung von Amino- oder Karboxyl-Gruppen vor und (112) verbesserte die Säurestufen(pH)-Bestimmung auf Grund von Titrationskurven.

R. Amiot (113) hat die Starrheit von thixotropen Medien im besonderen Fall von Eisen(oxyd)-hydratsolen in Gegenwart von Soda studiert und R. Guthknecht (114) hat die Eigenschaften von Gelen bestimmt, welche mit Lösungen von Eisenchlorid und Ammoniak erhalten werden, und die entsprechenden Diagramme aufgestellt.

G. Buchader u. J. Lebesgue (115) haben im Verlauf der Bildung eines Silikagels die Zunahme der Polarisation der Fluoreszenz von in ihm aufgelösten Stoffen zum Vorschein gebracht und die Beziehung gezeigt, die zwischen der Ausbildung der Fluoreszenz und der des kolloiden Milieus besteht. V. Romanovsky (116) hat einige Bestimmungen des Einflusses organischer Flüssigkeiten auf die Sedimentationsgeschwindigkeit von Quarzpulvern angegeben und gezeigt, daß der Niederschlag in gewissen Lösungsmitteln Gelcharakter hat; man verdankt ihm (117) auch eine Arbeit über die Gelelastizität von Gallerten. J. Caillaud (118) hat die aktuellen Anwendungen der Silikagele dank ihrer physikalischen Eigenschaften begründet, und F. Michaud (119) hat eine Theorie vorgeschlagen, nach welcher die amöboiden Bewegungen lebender Gele ihrer Deformation unter dem Einfluß elektrostatischer Kräfte zuzuschreiben sind, welche aus der Adsorption von Ionen resultieren.

VIII. Gleichgewichte und Phasenveränderungen in kolloiden Systemen

Wir hatten im Gebiet der kolloiden Elektrolyte gesehen, daß D. Dervichian und Mitarbeiter die Mechanismen von Phasenänderungen kolloider Systeme genauer bestimmt haben. Ebenso studierte er (120) die Phänomene der Quellung und der Koacervation, für die er eine Deutung vorschlug, indem er zeigte, daß im Auflösungsvorgang das Kolloid sich der Struktur des Wassers anpaßt, während bei der Quellung das Gegenteil gilt. Er zeigte, daß die Koacervation einem Stadium entspricht, das der Flockung vorangeht. Mit C. Magnant (121) bestimmte er den relativen Einfluß der Koacervation mit Gummiarabikum auf die Ausbreitung der Gelatine in Oberflächenschichten. Diese Autoren (122) führten außerdem ein systematisches Studium der verschiedenen Formen der Quellung in Wasser, die mit Substanzen von biologischem Interesse auftreten, durch und bestimmten die Verkettung des Organisationszustandes in den parakristallinen Phasen, wie sie Myelin-Formen, Stäben nach Friedel und Tactoiden entsprechen. Das methodische Studium dieser Gleichgewichtsformen und die ins Einzelne gehende Analyse der Koacervation wurden von C. Magnant (123) entwickelt, der auf die grundlegende Einheit der Phasengleichgewichte in kolloiden Medien Gewicht legt.

A. Boutaric u. S. Thevenet (124) untersuchten die Quellung von Bentonitteilchen in verschiedenen Flüssigkeiten.

G. Emschwiller (125) zeigte einen Fall der Verknüpfung von Koacervation mit Verschwinden von freier Energie und zugleich damit des osmotischen Druckes des Gemisches, so, daß die Koacervation nur eine Sondererscheinung des allgemeinen Phänomens einer Entmischung wäre. A. Dobry (126) legte dar, daß für nichtionisierte Kolloide die Koacervation ein Grenzfall der Auflösung sei und wertete die Konzentrationsdifferenzen zwischen im Gleichgewicht bestehendem Koacervat und Lösungsmittel für den diffundierenden Stoff aus. Eine besondere Untersuchung (127) wurde für das Gemisch von Polivinylazetat und Benzol (benzène) durchgeführt und dabei bewiesen, daß die Clapeyronsche Formel das Gleichgewicht zwischen den zwei Phasen beherrschte. G. Gavoret u. J. Duclaux (128) vertreten die Allgemeinheit des Phänomens der Koacervation bei Makromolekülen und (129) zeigten, daß diese Art der Entmischung ein Mittel zur Trennung von Bestandteilen eines Gemisches chemisch gleichartiger Makromoleküle nach der Molekülgröße liefert. A. Dobry (130) benutzte diese Technik zur Fraktionierung von Polivinylazetat.

Das Verhalten von Zellulosederivaten war Gegenstand ziemlich zahlreicher Arbeiten. A. Boutaric (131) legte die Bedeutung des Quellungsgrades für die Adsorptionsfähigkeit der Zellulose fest. G. Champetier (132) legte Gewicht auf die Rückwirkungen der strukturellen Kennzeichen von Zellulosederivaten auf ihre Weichmachung oder Lösbarmachung und in Zusammenarbeit mit P. Clement (133) gliederte er den Mechanismus der Weichmachung von Zelluloseazetat durch Triphenylphosphat auf. Dieser Autor (134) machte auch die Bildung von definierten Verbindungen zwischen dem Azetat der Zellulose und ihren gelatinierenden Mitteln augenscheinlich. T. Petitpas u. M. Mathieu (135) verfolgten mit Hilfe von Röntgendiagrammen die Entwicklung der Struktur von Nitrozellulose unter Zunahme der Konzentration des gelatinierenden Mittels. E. Calvet (136) maß die thermischen Effekte im Verlauf der Adsorption von Azeton durch Nitrozellulose und (137) während ihrer Gelatinierung durch Essigsäure-Ester; zusammen mit J. Coutelle (138) führte er eine analoge Studie der Gelatinierung durch Methylnitrat durch.

Aus Anlaß einer Analyse der Eigenschaften von Makromolekülen führte J. Le-Bras (139) die Unterscheidung zwischen innerer und äußerer Weichmachung ein. G. Jakovliv (140) schlug eine Schnellbestimmungsmethode der Gelatinierkraft von Apfelpektinen vor.

IX. Makromoleküle

Kunst u. Magat (141) haben geklärt, unter welchen Bedingungen man aus thermodynamischen Betrachtungen die Verteilung der Molekulargewichte in Polymeren, die in Lösung gebildet wurden, ableiten könne. Sie haben die erhaltenen Beziehungen für den Fall des Methyl-meta-akrylats bestätigt.

J. Duclaux (142) hat die Anomalie des osmotischen Druckes von Makromolekülen erklärt, welcher nicht einmal bei großen Verdünnungen der Konzentration proportional ist, indem er die Behinderungen der freien Rotation von Molekülen, welche sehr flache oder sehr langgestreckte Form besitzen, in Betracht zog. A. Dobry (143) hat gezeigt, daß, um das mittlere Molekulargewicht von Hochpolymeren zu erhalten, eine einzige Messung des osmotischen Druckes bei beliebiger Konzentration in der unmittelbaren Nähe des kritischen Abbaupunktes genügt.

Man verdankt C. Sadron (144) eine sehr sorgfältige Studie der Brownschen Bewegung deformierbarer Ketten; er (145) hat Berechnungsmöglichkeiten für die Konstanten translatorischer und rotatorischer Diffusion von Partikeln, sowie für Koeffizienten spezifischer Viskosität von Lösungen gezeigt, deren Übereinstimmung mit der Erfahrung befriedigend ist, und (146) hat die statistische Theorie deformierbarer Ketten und den Begriff der äquivalenten Partikel entwickelt.

E. Cotton-Feytis und E. Faure-Frémiet (147) haben die magnetische Anisotropie von Seiden, Keratinen und Kollagenen ausgewertet. Der erste der Autoren (148) hat gezeigt, daß im Fall des Kautschuks die Anisotropie mit der Spannung

wächst und nach einem Grenzwert strebt, der wahrscheinlich erreicht wird, wenn alle Ketten parallel sind, und (149) daß diese Messungen gewisse kristalline Anordnungen in den langkettigen Stoffen enthüllen.

P. De La Gorce (150) hat die Summe elektrischer Eigenschaften plastischer Stoffe untersucht und G. Genier (151) ließ erkennen, was für Vorsicht die Anwendung der Elektrophoresetechnik im Fall des Kautschuklatex erfordert. P. Girard u. P. Abadie (152) zeigten, daß man aus dem Spektrum der Absorption hoher und niedriger Frequenzen eine Strukturcharakteristik mechanischer und dielektrischer Eigenschaften von Kautschuk ableiten kann, und (153) daß das Hertzsche Spektrum in enger Beziehung zur mizellaren Konstitution steht. A. Jarrijou (154) wies auf die Aufschlüsse hin, welche die Infrarot-Spektroskopie zum Studium hochpolymerer Stoffe beibringen könnte.

Gegenstand ziemlich zahlreicher Forschungen waren die mechanischen Eigenschaften Hochpolymerer. Carter, Scott u. Magat (155) haben für Naturkautschuk die Beziehung zwischen Molekulargewicht und Viskosität genauer bestimmt und Magat u. Gavoret (156) haben die Änderungen der Viskosität von Lösungen von G.R.S. (künstlicher Kautschuk vom Buna-S-Typ) mit der Temperatur und dem Lösungsmittel analysiert. M. Fournier u. X. Thiesse (157) haben eine Beziehung zwischen der Grenzviskosität und dem Polymerisationsgrad Hochpolymerer mit fadenförmigen Molekülen vorgeschlagen. J. Le-Bras (158) hat gezeigt, wie man die mechanischen Makromolekül-Eigenschaften erklären könnte, indem man die relative Beweglichkeit der Kettenglieder in Betracht zieht, und P. Chovin (159) hat die allgemeinen Ergebnisse statistischer Elastizitätstheorien auf Kautschuk angewendet, während L. Denivelle (106) ihre Verknüpfung mit dem Mechanismus des Überganges vom flüssigen in den festen Zustand zeigte. R. L'Hermite (161) hat den Widerstand plastischer Stoffe gegen langsame und gegen oft wiederholte Beanspruchung bestimmt und (162) gezeigt, daß die mechanischen Eigenschaften dieser Substanzen einer Überlagerung von Elastizität, Viskosität, Plastizität und innerer Reibung (Frottement intérieur, im Deutschen synonym mit viscosité) entsprechen. J. Le-Bras (163) hat gezeigt, daß die Modifikationen, welche Makromoleküle durch Schwingmahlen und durch Ultraschall erfahren, identisch sind und sich in eine Abnahme der Viskosität umsetzen, und N. Marinesco (164) hat die zahlreichen Möglichkeiten aufgewiesen, die sich durch Anwendung des Ultraschalls für die Erforschung der Kolloide bieten.

Unter den Studien über die die Polymerisation können wir eine Arbeit von J. Gregoire, M. Macheboeuf, P. Grabar u. P. Lepine (165) über den Vergleich des Polymerisationsgrades von Ribonukleinsäuren pflanzlichen und tierischen Ursprungs verbuchen. A. Cornillot (166) steuerte einige Aufklärungen über die aktuellen Ideen bezüglich der Ausbildung von Makromolekülen bei und M. Steegmüller (167) bestimmte die Beziehungen zwischen Katalyse und Polymerisation genauer. Die Polymerisation trocknender Öle ergab Gelegenheit zu mehreren Arbeiten. M. Meyer (168) führte eine Studie der Standölbildung als Funktion der Temperatur und Dauer der Erhitzung durch. G. Champetier u. J. Petit (169) zeigten, daß die Polymerisation der Triglyzeride von Leinöl vom Verschweißen ihrer Fettsäureradikale unter Bildung eines dreidimensionalen makromolekularen Netzes herrührt; sie (170) untersuchten besonders die Verseifung und Umesterung der Standöle mit Äthylalkohol (éthanolyse) und die thermische Polymerisation der Äthylester der Säuren des Leinöls. J. Petit (171) hat das genauere Bild der Prozesse bestimmt, die während der Wärmebehandlung von Leinöl und der Standölbildung eintreten. R. Dubrisay u. R. Papault (172) haben den Mechanismus der Bildung von Phenolharzen aufgedeckt, und der erste dieser Autoren (173) hat in ihm drei bestimmte Stadien aufgezeigt. G. Champetier, G. Nedey u. B. Persoz (174) haben eine mechanische Methode zur Bestimmung der Polykondensationsgeschwindigkeit von thermisch härtbaren Harzen vorgeschlagen.

X. Proteine

J. Duclaux (175) hat gezeigt, daß ein kristallisiertes Protein, obwohl es dem Aussehen nach davon abweicht, als eine koacervierte Masse betrachtet werden könne, und er hat die Vermutung ausgesprochen, daß kein Grund dafür vorliege, daß die durch die Röntgenstrahlen aufgedeckten Äquidistanzen im Innern von Proteinkristallen Kennzeichen der molekularen Dimensionen dieser Proteine seien.

Man verdankt D. Dervichian (176) eine Theorie der Struktur von Proteinen, wonach die Proteinmoleküle aus Blättern konstanter Dichte gebildet seien; die kugeligen Proteine würden so die Form von Scheiben haben, deren Durchmesser merklich der Quadratwurzel des Molekulargewichtes proportional wäre; diese Hypothese ist (177) in gutem Einklang mit den Koeffizienten der Dissymmetrie die von Svedberg gegeben wurden. Die elementaren Blätter wären hiernach aus zwei Lagen gebildet, deren jede durch hexagonal dichteste Packung der Aminosäurereste auf beiden Seiten der Polypeptidkette geformt wäre, wobei die polaren Seitenketten alle auf einer, die apolaren alle auf der anderen Seite sitzen sollten; (178) die Verklebung zweier solcher Lagen mit ihren apolaren Ebenen würde das elementare Blatt ausbilden. Die leicht dissozierbaren Proteine oder die von sehr hoher Molekularmasse würden durch die Aufreihung mehrerer dieser durch Wasserlagen getrennten Blätter unter Trennung konstituiert sein.

G. Sandor (179) hat eine thermodynamische Theorie der Denaturierung von Proteinen vorgeschlagen. D. Dervichian (180) hat darauf eine Deutung auf Grund seiner Strukturhypothese aufgebaut, indem er die Denaturierung als einen Phasenwechsel, einen Übergang von kugeliger in faserige Form darstellte. Mit J. J. Perez (181) hat er die Tatsache erklärt, daß die Reinigung der Albumine ihre Ausspreitung verbessert, indem sie vermuten, daß die Reinigungsoperationen eine mäßige Denaturierung hervorrufen. Mit C. Magnant (182) hat er in gleicher Weise die Eigentümlichkeiten der Ausspreitung von erhitztem Serum und (183) die begrenzte Wirkung gewisser chemischer Agentien auf Serum gedeutet.

Die Probleme der Auflösbarkeit und der Fällung (Flockung, Gerinnung) (relargage — Wiederaufweitung) von Proteinen waren Ursprung zahlreicher Arbeiten. D. Dervichian (184) hat das Anwachsen der Proteinlöslichkeit als Funktion der in der Lösung vorhandenen Menge fester Sub-

stanz durch Proteid-Elektrolyt-Wechselwirkung im Innern der nicht aufgelösten Phase und der Lösung erläutert. Y. Derrien, J. Roche und J. Autran (185) haben die Lösbarkeitskurven von Gemischen von Proteinen als Funktion der Konzentration des Puffers (Tampon) aufgestellt. Y. Derrien, G. E. Jayle und A. G. Ourgand (186) haben die Lösbarkeit kristalliner Gerinnung (relargage) durch konzentrierte Salz-Proteine bei verschiedenen Säurestufen und ihre Lösungen studiert. A. Dognon und Y. Simonot (187) haben den Einfluß der Erhitzung auf die Auflösbarkeit durch Verdünnung mit Wasser bei verschiedenen P_H-Werten für Serumproteine geklärt und die Diagramme der Flokkung (floculation) frischen und erhitzten Serums und seiner Bestandteile aufgestellt. J. Roche, Y. Derrien u. S. Mandel (188) isolierten drei Kristalbumine des Pferdeserums durch fraktionierte Kristallisation in Gegenwart von Ammonsulfat. Sie (189) zeigten auch die Heterogenität von Globulin- und Pseudoglobulin-Fraktionen des Pferdeserums. J. Roche u. Y. Derrien (190) verglichen die Kurven der Fällung (relargage) von Serumproteinen vor und nach Entfernung der Lipoide (délipidation) und (191) sprachen die Vermutung aus, daß die vollständige Entfettung (délipidation) der Serumproteide die Ausbildung eines Proteid-Protein-Komplexes nach sich zöge; sie (192) bestimmten außerdem die Kennzeichen der Lösbarkeit von künstlichen Proteingemischen in Gegenwart von neutralen Salzen. F. Tayeau u. M. Martin (193) brachten einige Beiträge zur Trennung von Serum-Globulinen und -Albuminen durch Ammonsulfat.

L. Ambard u. S. Trautmann (194) lenkten ihre Aufmerksamkeit auf den osmotischen Druck der Proteine und bestimmten dessen Veränderungen. J. Roche u. Y. Derrien (195) benutzten Messungen des osmotischen Druckes dazu, um die Molekulargewichte der Serum-Albumine und -Globuline der Selachier und der Cyclostome zu bestimmen.

C. Magis u. M. Macheboeuf (196) zeigten durch Elektrophorese, daß die Lipoide die Hauptursachen der Heterogenität der Serumalbumine seien, und J. Roche, Y. Derrien u. S. Mandel (197) bestätigten die elektrophoretische Heterogenität des Globoglycoids. J. Roche u. Y. Derrien (198) brachten neue Bestimmungen für die Spezifizität, die Zusammensetzung hinsichtlich Aminosäuren und das Molekulargewicht der Myoglobine. J. Thaureaux (199) studierte die physikalischen Eigenschaften von Kollagenen in saurer Lösung sowie ihre Auflösbarkeit und thermische Umbildung.

M. Roy u. A. Boutaric (200) bestimmten die Änderungen der optischen Aktivität von Serumproteinen in alkalischem Medium. A. Boutaric u. S. Fabry (201) verglichen die spezifische Oberfläche der Serum-Proteine insgesamt und des Serumalbumins und (202) legten das elektrische Vorzeichen der Serumproteine fest. J. Swyngedauw (203) studierte die Filtrationspotential-Kurven von Proteinen und schlug mit L. Masse (204) eine Deutung der Nadelspektren vor, die man bei der Elektrophorese von Proteinen erhält.

XI. Molekulare Komplexe und kolloide Systeme

G. Champetier u. P. Clement (205) zeigten, daß die Entfernung der Einschlüsse von organischen Verbindungen in den Zelluloseestern von der Affinität der Einschluß-Moleküle zu der Zelluloseverbindung abhinge; ferner von der dispergierenden Kraft des Gelatinierungsmittels und dem Verhältnis bei gegebener organischer Flüssigkeit.

M. Piettre (206) bewies, daß in dem Globin-Haematin-Komplex die zwei Bestandteile Kolloide von verschiedener elektrischer Ladung sind, die ineinander dispergiert sind. M. Macheboeuf u. M. Viscontini (207) studierten die möglichen Verbindungen von Proteinen mit Kupfer in alkalischem Medium und (208) gaben an, daß die Serumproteine eine beträchtliche Affinität zu Kupfer aufweisen, mit dem sie Komplexe bilden. F. Tayeau u. R. Rolland (209) haben die adsorbierende Fähigkeit von Proteinen gegenüber Gallensalzen bestimmt.

Die Konstitution heterogener Systeme wurde von A. Bonot (210) untersucht, welcher die Bedeutung der Phänomene der Assoziation und gegenseitigen Mitziehung hervorhob und den Zweifel, der danach hinsichtlich der Existenz von Komplexen zwischen verschiedenen Proteinen im Serumglobulin entspringt. Er (211) untersuchte gleichfalls die Fraktionierung der Serumproteine, im besonderen die Trennung der wenig löslichen Fraktion von Serumalbumin und der löslichen Fraktion von Globulinen blauer Farbe, und er zeigte, daß die Fraktionierung von lipidoproteinen und glukoproteinen Verbindungen (cénapses) ausdrücke, daß es Gemische sind, deren Komponenten im übrigen vermutlich Komplexe sind.

D. Dervichian u. J. Pillet haben die Wechselwirkung zwischen Lecithin und Fettsäuren mittels der Technik der Eindringungsschichten (couches de pénétration) untersucht. Nach einer sehr allgemeinen Art haben D. Dervichian u. M. Joly (213) die Wechselwirkung zwischen langkettigen Verbindungen und polyzyklischen Verbindungen untersucht, und sie machten den Parallelismus der Assoziation in Mischschichten und der Ausbildung von dreidimensionalen Komplexen augenscheinlich. D. Dervichian u. C. Magnant (214) haben speziell die Ausbildung myelinischer Figuren durch dieselben Gemische geprüft und gezeigt, daß die molekularen Assoziationen, die von Delzenne u. Fourneau für Lysocithin und Cholesterol und durch Baranger für Cholesterol und Cholin-Ester angegeben wurden, demselben Quellungsphänomen wie die Myelinfiguren zuzuschreiben sind, sowie, daß es eine echte Korrelation der Struktur zwischen monomolekularen Schichten und Myelinfiguren gibt. J. Browaeys u. D. Dervichian (215) haben geblätterte Struktur dieser letzten mittels Mikromanipulation augenscheinlich gemacht und Gründe dafür aufgewiesen, daß sie in der Blattebene als flüssig, in der dazu senkrechten Richtung als fest zu betrachten sind. D. Dervichian (216) hat die Ergebnisse über molekulare Assoziationen systematisiert und die unerläßliche Rolle des Wassers sowie die Notwendigkeit einer strukturmäßigen Verträglichkeit der konstituierenden organischen Moleküle hervorgehoben.

T. Petitpas u. M. Mathieu (217) haben den Mechanismus der Semipermeabilität für Dämpfe von organischen Membranen zergliedert, wobei sie folgende Fälle unterschieden: Der aktive Dampf geht selektiv durch, zwei getrennt inaktive Dämpfe werden in Mischung aktiv und gehen beide durch, die Aktivität des einen Dampfes ruft Aktivität des anderen hervor. R. Cavier (218) hat Parallelismus zwischen der hämolytischen Kraft von Alkaliseifen und der Intensität ihrer Adsorption an

Kohle festgestellt. A. Boutaric u. S. Fabry (219) haben gezeigt, daß abgesehen vom kapillaren Aufstieg in Filterpapier Jodstärke sich selektiv durch Adsorption an die Zellulose heftet, wobei die Ausbildung des Komplexes begrenzt reversibel und dem Massenwirkungsgesetz unterworfen war.

XII. Verschiedenes

S. Veil verdankt man eine sehr vollständige Studie der Liesegang-Phänomene. Im besonderen wurde (220) die eventuelle Ausbildung einer zweiten Familie von Hauptringen genauer bestimmt und (221) die Frage der Vielfachringe, sowie (222) der besondere Fall doppelter Ringe bei Bariumphosphat und (223) solcher Ringe, die unter einem Konzentrationsgradienten des eingebrachten Reagenz erhalten werden. Die periodischen Liesegang-Phänomene wurden gleichfalls von M. F. Taboury u. F. J. Taboury (224) studiert, die dabei den Zusammenhang mit der Struktur der Proteine untersuchten und zeigten, daß das Phänomen stöchiometrischen Charakter besitzt, und daß im besonderen, bei großen Verdünnungen, eine Verbindung zwischen der Gelatine und dem Eisenhydroxyd (l'hydroxyde ferrique) existiert.

A. Boutaric (225) zog eine Parallele zwischen den physikalischen Eigenschaften der Gele und der Gläser, welche er wie kolloide Medien behandelte. Nach sehr allgemeiner Methode brachte J. Lafuma (226) Kolloid-Theorien in der Glaskunde, der Keramik und für die Untersuchung von hydraulichen Bindemitteln auf einen neuen Stand. A. Brouman (227) hat die Beziehungen zwischen konsistenten Fetten und Kolloiden in den Vordergrund der Betrachtung gezogen. H. A. Sack (228) hat die Elektrophorese von Lösungen von Steinkohlenhartpech sowie (229) ihre Koagulation und die von Teer mittels Benzol untersucht.

Schrifttum

Alphabetisches Schrifttums-Verzeichnis

(Die in () gesetzten Ziffern entsprechen der Reihenfolge der Zitierung)

P. Abadie (18); (152); (153) s. Girard. — L. Ambard (194) u. S. Trautmann, Bull. Soc. Chim. biol. **27,** 249 u. 329 (1945). — M. Abribat (14) s. Dognon; (26) s. Pouradier; (66) J. Chim. physique **39,** 186 (1942). — R. Amiot (44) C. R. **212,** 892 (1941); (113) C. R. **224,** 388 (1947). — B. Amphoux (41) Ann. Chim. **19,** 5 (1944). — Anglade (99) s. Boutaric. — J. Autran (185) s. Derrien. — F. Balma-Perrier (101) J. Physiology **5,** 150 (1944). — R. L. Baticle (71) C. R. **224,** 339 (1947). — S. Belon (70) s. Thiesse. — P. Berthier (36); (37); (98) s. Boutaric. — R. Bluma (19) s. Delorme. — D. Boido (102) s. Persoz; (103) Peintures — Pigments — Vernis. **23.** 51, 78, 103 u. 146 (1947). — A. Bonot (210) Bull. Soc. Chim. biol. **27,** 296 (1945); (211) Bull. Soc. Chim. biol. **27,** 495 (1945). — A. Boutaric (6) Rev. Trav. Chim. Pays-Bas **65,** 585 (1946); (36) u. P. Berthier, J. Chim. physique **42,** 117 (1945); (37) u. P. Berthier, Bull. Soc. Chim. **1945,** 663; (45) u. S. Fabry, C. R. Soc. Phys. Biol. **18,** 140 u. 142 (1944); (46) Bull. Soc. Chim. **9,** 832, (1942); (54) Gén. Civ. **120,** 4 u. 16 (1943); (55) Rev. sci. **80,** 282 (1942); (85) C. R. **211,** 788 (1940); (86) Bull. Soc. Chim. **9,** 154 (1942); (87) C. R. **222,** 662 (1946); (88) C. R. Soc. Biol. **141,** 100 (1947); (89) u. S. Fabry, C. R. Acad. Agri. **29,** 450 (1943); (90) u. S. Fabry, C. R. Acad. Agri. **30,** 527 (1944); (91) u. S. Fabry, C. R. Acad. Agri. **31,** 95 (1945); (92) u. S. Fabry, C. R. Acad. Agri. **32,** 579 (1945); (93) u. S. Fabry, Bull. Soc. Chim. biol. **27,** 631 (1945); (94) u. S. Fabry, C. R. **222,** 82 (1946); (98) u. P. Berthier, C. R. **216,** 757 (1943); (99) u. Anglade, Bull. Soc. Chim. **11,** 359 (1944); (124) u. S. Thevenet, Bull. Soc. Chim. **7,** 943 (1940); (131) Rev. sci. **79,** 578 (1941); (200) s. M. Roy, C. R. **212,** 573 (1941); (201) u. S. Fabry, C. R. **223,** 55 (1946); (202) u. S. Fabry, C. R. **224,** 1191 (1947); (219) u. S. Fabry, Bull. Soc. Chim. biol. **24,** 108 (1942); (225) Gén. Civ. **119,** 6 (1942). — F. Boyer (84) s. Dobry. — A. Brouman (227) Ind. Chim. Phosph. **33,** 173 (1946). — J. Browaeys (215) u. D. Dervichian, C. R. Soc. Biol. **140,** 136 (1946). — E. Brun (57) s. Pauthenier, Rev. Gén. Elect. **51,** 58 (1942); (59) s. Pauthenier, C. R. **213,** 313 (1941). — G. Buchader (115) u. J. Lebesgue. — R. Cavier (218) C. R. **216,** 255 (1943). — J. Caillaud (118) Gén. Civ. **124,** 155 (1947). — E. Calvet (136) C. R. **213,** 126 (1941); (137) Ann. Fac. Sci. Marseille, **16,** 161 (1944); (138) u. J. Coutelle, Ann. Fac. Sci. Marseille, **16,** 71 (1943). — G. Champetier (17) s. Chevenard, C. R. **222,** 954 (1946); (132) Peintures — Pigments — Vernis **18,** 66 (1943); (169) u. J. Petit, C. R. **220,** 748 (1945), (82); (170) u. J. Petit, Bull. Soc. Chim. II, **1945,** 680 u. 689; (174) G. Nedey u. B. Persoz C. R. **221,** 703 (1945); (205) u. P. Clement C. R. **222,** 553 (1946). — E. Canals (10) Trav. Soc. Pharm. Montpellier, **3,** 241 u. 251 (1944). — Carter (155) Scott u. Magat, J. Amer. chem. Soc. **68,** 1480 (1946). — P. Chevenard (17) u. G. Champetier C. R. **222,** 954 (1946). — P. Chovin (159) Rev. gén. Caoutchouc **20,** 7 (1943). — P. Clement (133) s. Champetier; (134) C. R. **222,** 187 (1946); (205) s. Champetier. — C. Cohn (38) C. R. **223,** 1022 (1946). — A. Cornillot (166) Plastiques, **1,** 132 (1943). — P. Cotton (30) C. R. **224,** 1005 (1947). — E. Cotton-Feytis (147) u. E. Fauré-Fremiet, C. R. **214,** 146 (1942); (148) C. R. **215,** 299 (1942); (149) Rev. gén. Caoutchouc **21,** 16 (1944). — J. Coutelle (138) s. Calvet, Ann. Fac. Sci. Marseille, **16,** 71 (1943). — J. Delorme (19) u. R. Bluma, Plastiques, **2,** 83 (1944). — H. Demarcq (82) u. D. Dervichian, Bull. Soc. Chim. **12,** 939 (1945) und Industr. Corps gras **2,** 349 u. 370 (1946); **3,** 13 (1947). — L. Denivelle (160) Industr. Plast. **1,** 16 (1945). — Y. Derrien (185) J. Roche u. J. Autran, Bull. Soc. Chim. **7,** 356 (1940); (186) G. E. Jayle u. A. P. Ourgand, C. R. Soc. Biol. **137,** 463 (1943); (188); (189); (190); (191); (192); (195); (197); (198) s. Roche. — D. Dervichian (24a) J. Chim. physique **37,** 110 (1940) u. **38,** 59 (1941) und (24b) J. Chem. Phys. **11,** 236 (1943); (34) u. M. Joly, Bull. Soc. Chim. biol. **28,** 426 (1946); (49) u. F. Lachampt, J. Chim. Phys. **38,** 59 (1941); (50) u. F. Lachampt, Bull. Soc. Chim. **1946,** 486; (51) u. F. Lachampt, Bull. Soc. Chim. **1946,** 491; (63) Corps gras, savons, **2,** 164 (1944) (64) u. F. Lachampt, Bull. Soc. Chim. **1946,** 486; (68) u. F. Lachampt, Bull. Soc. Chim. **1946,** 486; (77) s. (24a); (80) C. R. **217,** 199 (1943); (82) s. Demarcq; (120) C. R. **219,** 679 (1944); (121) u. C. Magnant, Bull. Soc. Chim. biol. **27,** 101 (1945); (122) u. C. Magnant, C. R. Soc. Biol. **140,** 94 (1946); (176) C. R. **211,** 792 (1940); (177), (178) s. (24); (180) C. R. **212,** 86 (1941); (181) u. J. J. Perez, Bull. Soc. Chim. biol. **25,** 190 (1943); (182) u. C. Magnant, Bull. Soc. Chim. biol. **25,** 192 (1943); (183) u. C. Magnant, Ann. Inst. Pasteur, **69,** 380 (1943);

(184) Bull. Soc. Chim. biol. **24,** 337 (1942); (212) u. J. Pillet, Bull. Soc. Chim. biol. **26,** 454 (1944); (213) u. M. Joly, Bull. Soc. Chim. biol. **28,** 426 (1946); (214) u. C. Magnant, Bull. Soc. Chim. biol. **28,** 419 (1946); (215) s. J. Browaeys; (216) Bull. Soc. Chim. biol. **28,** 433 (1946). — H. Devaux (27) C. R. **212,** 588 (1941); (28) C. R. **219,** 565 (1944); (29) C. R. **220,** 638 (1945). — A. Dobry (84) u. F. Boyer, J. Chim. physique **40,** 151 (1943); (126) Rev. Canad. Biol. **1,** 353 (1942); (127) J. Chim. physique **42,** 92 (1945); (130) J. Chim. physique **42,** 109 (1945); (143) J. Chim. physique **42,** 114 (1945). — A. Dognon (1) C. R. Soc. Biol. **136,** 791 (1942); (2) Bull. Soc. Chim. biol. **25,** 13 (1943); (3) J. Chim. physique **43,** 61 (1946); (4) u. A. Dumontet, Bull. Soc. Chim. biol. **25,** 17 (1943); (5) u. A. Dumontet C. R. Soc. Biol. **132,** 793 (1942); (14) u. M. Abribat, Bull. Soc. Chim. Biol. **23,** 62 (1941); (15) u. L. Gougerot, Bull. Soc. Chim. biol. **23,** 230 (1941); (65) Rev. Sci. **79,** 613 (1941); (69) u. L. Gougerot, C. R. Soc. Biol. **136,** 389 (1942); (95) u. Y. Simonot, Bull. Soc. Chim. biol. **26,** 277 (1944) und C. R. Soc. Biol. **138,** 295 (1944); (187) u. Y. Simonot, Bull. Soc. Chim. Biol. **27,** 244, 246 (1945). — R. Dubrisay (172) u. R. Papault, C. R. **215,** 348 (1942); (173) Bull. Soc. Chim. **10,** 36 (943). — J. Duclaux (40) Rev. Trav. Chim. Pays-Bas, **65,** 514 (1946); (128); (129) s. Gavoret; (142) J. Chim. physique **42,** 1 (1945); (175) Trav. Memb. Soc. Chim. Biol. **23,** 1161 (1941). — A. Dumontet (4); (5) s. Dognon. — F. Ehrenhaft (62) C. R. **222,** 1100 u. 1345 (1946). — G. Emschwiller (83); (125) C. R. **221,** 408 (1945). — S. Fabry (45); (46) s. Boutaric; (47) Thèse (Lyon 1945); (89); (90); (91); (92); (93); (94); (201); (202); (219) s. Boutaric. — A. Fleury (74) Chim. Ind. **47,** 333 (1942). — M. Fournier (157) u. X. Thiesse, C. R. **222,** 1437 (1946). — E. Fauré-Fremiet (147) s. Cotton-Feytis. — G. Gallet (56) s. Kling. — G. Gavoret (128) u. J. Duclaux, J. Chim. physique **41,** 45 (1944); (129) u. J. Duclaux, J. Chim. physique **42,** 40 (1945); (156) s. Magat. — G. Genier (151) Rev. gén. Caoutchouc **21,** 234 (1944). — P. Girard (18) u. P. Abadie, J. Chim. physique **42,** 73 (1945); (152) u. P. Abadie, C. R. **218,** 667 (1944); (153) u. P. Abadie, Rev. gén. Caoutchouc **21,** 39 (1944). — S. Gothie (32) s. Moricard. — P. de la Gorce (150) Ind. Plast. **1,** 136 (1945). — L. Gougerot (15) s. Dognon. — P. Grabar (165) s. Gregoire. — J. Gregoire (165) M. Macheboeuf, P. Grabar u. P. Lepine, Bull. Soc. Chim. biol. **26,** 432 (1944). — J. Guastalla (20) Thèse Montpellier **1945;** (21) C. R. **224,** 1498 (1947); (25) Cah. Phys. **13,** 5 (1943). — R. Guthknecht (114) Bull. Soc. Chim. **1946,** 55. — M. Herquet (35) C. R. **213,** 302 (1941). — R. L'Hermite (161) Plastiques **1,** 4 (1943); (162) Ind. Plast. **1,** 285 (1945). — G. Jacovliv (140) Bull. Ass. Chimistes **62,** 228 (1945). — G. E. Jayle (186) s. Derrien. — M. Joly (23a) J. Physique **7,** 83 u. 112 (1946); (23b) J. Chim. physique **44,** 206 u. 213 (1947); (33) Nature **158,** 26 (1946); (34) s. Dervichian; (213) s. Dervichian. — A. Jarrijou (154) Rev. gén. Caoutchouc **20,** 89 (1943). — E. Justin-Muller (72). — R. Kling (56) u. G. Gallet, C. R. **213,** 985 (1941). — Kunst (141) u. Magat, C. R. **225,** 499 (1947). — F. Lachampt (49); s. Dervichian (50); (51); (52); C. R. **220,** 46 u. 317 (1945); (63); s. Dervichian (64); (68); (78); (79) Ind. Corps gras **1,** 100 (1945); (81) u. J. Seemuller, Ind. Corps gras **3,** 4 u. 47 (1947). — J. Lafuma (226) Actual. Sci. Industr. **937** (1943). — A. Lassieur (76) Corps gras, Savons **2,** 68 (1944). — J. Lebesgue (115) s. Buchader. — J. Le-Bras (139) Rev. gén. Caoutchouc **21,** 82 (1944); (158) Rev. gén. Caoutchouc **21,** 63 (1944); (163) Rev. gén. Caoutchouc **20,** 167 (1943). — P. Lepine (12a) C. R. Soc. Biol. **138,** 107 (1944); (12b) C. R. **214,** 768 (1942); (165) s. Gregoire. — J. Loiseleur (53) C. R. **213,** 35 (1941). — M. Macheboeuf (13) u. A. M. Monnier, Ann. Inst. Pasteur **68,** 488 (1942); (165) s. Gregoire; (196) s. Magis; (207) u. M. Viscontini, C. R. **218,** 977 (1944); (208) u. M. Viscontini, Ann. Inst. Pasteur **71,** 188 (1945). — Magat (141) s. Kunst; (155) s. Carter; (156) u. Cavoret, J. Chim. physique **44,** 90 (1947). — C. Magis (196) u. M. Macheboeuf, Bull. Soc. Chim. biol. **27,** 302 (1945). — C. Magnant (121); s. Dervichian; (22); (23) Thèse (Paris 1947); (182); (183); (214) s. Dervichian. — E. Mahler (48) Chim. Industr. **53,** 12 (1945). — A. Maillard (39) s. Thibon. — C. Mangin (108) s. Taboury. — S. Mandel (188); (189) s. Roche. — N. Marinesco (164) Chim. Industr. **55,** 87 (1946). — R. Marquis (67) Sécur. Prévent. Feu **1,** 74, 127 u. 187 (1945). — D. Martin (193) s. F. Tayeau. — L. Masse (204) s. Swyngedauw. — R. Matalon (22) C. R. **223,** 896 (1946). — M. Mathieu (73) Corps gras, Savons **1,** 168 (1943); s. Petitpas (135); (217). — P. Meunier (42) Chim. Industr. **52,** 68 (1944); (43) C. R. **217,** 449 (1943). — M. Meyer (168) Peintures — Pigments — Vernis **21,** 47 (1945). — F. Michaud (119) J. Chim. physique **39,** 95 (1942). — A. Monnier (13) s. Macheboeuf. — R. Moricard (32) u. S. Gothie, C. R. Soc. biol. **135,** 1185 u. 1190 (1941). — G. Nedey (174) s. Champetier. — A. G. Ourgand (168) s. Derrien. — R. Papault (172); (173) s. Dubrisay. — M. Pauthenier (57) u. E. Brun. Rev. gén. Elect. **51,** 58 (1942); (59) u. E. Brun, C. R. **213,** 313 (1941). — J. Perez (181) Bull. Soc. Chim. biol. **25,** 190 (1943). — B. Persoz (107) u. D. Boido, C. R. **223,** 669 (1946); (174) s. Champetier. — J. Petit (169); (170) s. Champetier; (171) Peintures — Pigments — Vernis **22,** 3, 42, 73 u. 118 (1946). — T. Petitpas (135) u. M. Mathieu, C. R. **212,** 52 (1941); (217) u. M. Mathieu, C. R. **222,** 1486 (1946). — P. Peyrot (100) Bull. Soc. Chim. **10,** 40 (1943). — M. Piettre (206) C. R. **212,** 342 (1941). — J. Pillet (212) s. Dervichian. — J. Pouradier (26) u. M. Abribat, J. Chim. physique **43,** 186 (1946). — L. Rault (61) s. Tauzin. — J. Roche (185) s. Derrien; (188) Y. Derrien u. S. Mandel, C. R. Soc. Biol. **138,** 665 (1944); (189) C. R. Soc. Biol. **138,** 600, 634 u. 641 (1944); (190) u. Y. Derrien, C. R. Soc. Biol. **139,** 101 (1945); (191) u. Y. Derrien, C. R. **220,** 572 (1945); (192) u. Y. Derrien, Bull. Soc. Chim. Biol. **28,** 838 (1946); (195) u. Y. Derrien, Bull. Soc. Chim. Biol. **22,** 395 (1940); (197) Y. Derrien u. S. Mandel, C. R. Soc. Biol. **138,** 676 (1944); (198) u. Y. Derrien, C. R. **214,** 198 (1942). — A. Rousselot (109) C. R. **216,** 54 (1943); (110) J. Chim. physique **40,** 169 (1943); (111) C. R. **219,** 62 (1944). — R. Rolland (209) s. Tayeau. — V. Romanovsky (116) C. R. **218,** 278 (1944); (117) C. R. **224,** 1760 (1947). — M. Roy (200) u. A. Boutaric, C. R. **212,** 573 (1941). — H. A. Sack (228) C. R. **224,** 833 (1947); (229) C. R. **224,** 932 (1947). — C. Sadron (11) Cah. phys. **12,** 26 (1942); (114) Cah. phys. **16,** 65 (1943); (145) Mem. Serv. Chim. Etat **30,** 92 (1943); (146) Industr. Plast. **1,** 2 (1945). — E. Saïas (31) C. R. **214,** 393 (1942; J. Chim. physique **40,** 113 (1943). — J. Salvinien

(96) s. Taboury; (97) Thèse (Paris 1945). — D. Sandor (179) Bull. Soc. Chim. biol. **28**, 48 (1946). — L. Savon (39) s. Thibon. — Scott (155) s. Carter. — Y. Simonot (97); (187) s. Dognon. — J. Seemuller (81) s. Lachampt. — J. P. Sisley (75) Corps gras, Savons **1**, 66, (1943); **2**, 77 (1944). — M. Steegmuller (167) Plastiques **1**, 11 (1943). — J. Swyngedauw (16) C. R. Soc. Biol. **138**, 412 (1944); (104) Chim. Industr. **50**, 2 (1943); (105) Arch. Physique biol. **15**, 97 (1939); (106) C. R. Soc. Biol. **135**, 1363 (1941); (107) C. R. Soc. Biol. **136**, 583 (1942); (203) C. R. Soc. Biol. **138**, 532 (1944); (204) u. L. Masse, C. R. Soc. Biol. **141**, 285 (1947). — M. F. Taboury (96) u. J. Salvinien, C. R. **217**, 217 (1943); (224) u. F. J. Taboury J. Chim. physique **41**, 89 (1944). — F. J. Taboury (108) u. C. Mangin, Bull. Soc. Chim. **1946**, 304; (224) s. M. F. Taboury. — P. Tauzin (60) Cah. phys. **15**, 76 (1943); (61) u. L. Rault, C. R. **222**, 1037 (1946). — F. Tayeau (193) u. M. Martin, C. R. Soc. Biol. **138**, 923 (1944). — R. Rolland (209) Bull. Soc. Chim. biol. **29**, 108 (1947). — X. Thaureaux (199) Bull. Soc. Chim. biol. **27**, 327 u. 493 (1945). — S. Thevenet (124) s. Boutaric. — H. Thibon (39) A. Maillard u. L. Savon Chim. Industr. **57**, 117 (1947). — X. Thiesse (70) u. S. Belon C. R. **223**, 794 (1946); (157) s. Fournier. — S. Trautmann (194) s. Ambard. — G. Vassails (58) C. R. **225**, 53 (1947). — S. Veil (220) C. R. **223**, 84 (1946); (221) C. R. **224**, 115 (1947); (222) C. R. **224**, 740 (1947); (223) C. R. **224**, 1771 (1947). — M. Viscontini (207), (208) s. Macheboeuf.

Bücherbesprechungen

Kolorimetrische Analyse mit besonderer Berücksichtigung der lichtelektrischen Kolorimetrie. Von Dr. Bruno Lange-Berlin. Mit einem Geleitwort von Prof. Dr. Fritz Eisenlohr. 3., unveränderte Auflage. 8°. XX, 446 Seiten, mit 76 Abbildungen und 21 Tabellen. (Berlin 1944. Verlag Chemie.) Preis brosch RM 14.—.

Aus einer kleinen Sammlung von Arbeitsvorschriften für die Benutzung der lichtelektrischen Kolorimeter zu Konzentrations-Bestimmungen hat Verfasser durch Erfahrungsaustausch mit den Autoren solcher Methoden das umfangreiche, die Meßverfahren zusammenfassende Werk geschaffen, das bereits in unveränderter Auflage vorliegt. Nach der Bewertung der visuellen und der lichtelektrischen Kolorimetrie (im 1. Kapitel) folgt auf 50 Seiten eine Übersicht über die erstaunlich mannigfaltigen Konstruktionen lichtelektrischer Meßgeräte: Universalkolorimeter, Durchfluß-, Eintauch-, Mikro-, Spektral-Kolorimeter, Flammenphotometer, Trübungsmesser, Tyndall-, Licht-Reflexions-, Glanz- und Fluoreszenzphotometer, sowie das lichtelektrische Polarimeter, von denen die meisten vom Verfasser B. Lange selbst entworfen und durchgebildet worden sind. Von den sorgfältig geordneten Vorschriften gelten 164 für anorganische Stoffe, 34 für organische Farbreaktionen und 48 für medizinische und biologisch-chemische Aufgaben; weitere Abschnitte sind der Physikalischen und Nahrungsmittel-Chemie sowie der lichtelektrischen Bestimmung der Wasserstoffionen-Konzentration gewidmet. Die lichtelektrische Kolorimetrie hat und wird durch B. Langes Monographie eine wesentliche Förderung erfahren.

F. Löwe (Jena).

Tabellen zum Bestimmen von Mineralien nach äußeren Kennzeichen. Von Prof. Dr. W. Kleber, XII/521 Seiten. (Bonn 1948, H. Bouvier und Co. Verlag). Preis gebunden DM 9,80.

Zweifellos war die Herausgabe einer Mineralbestimmungsstelle notwendig. Der Verfasser hat sich die Aufgabe nicht leicht gemacht, denn die vorliegende Tabelle ist anders als die bisher üblichen, sowohl was die äußere Form, die Menge des dargebotenen Stoffes als auch dessen Anordnung anlangt. In den bisherigen Tabellen waren die zur Bestimmung nötigen Daten auf ca. 100 Seiten zusammengedrängt. Die vorliegende Tabelle ist jedoch über 500 Seiten stark, wenngleich auch im Kleinformat. Sie hat sich damit einem Taschen- oder Handbuch bedenklich genähert. Das aber nicht auf Grund einer wesentlich größeren Anzahl besprochener Minerale — die Tabelle umfaßt etwa 700 Mineralnamen, die Weisbach-Kolbecksche etwa 600 — sondern in der Hauptsache dadurch, daß jeder Mineralart eine ganze Seite gewidmet ist. Hier findet man dann nicht nur die zur Bestimmung nötigen Angaben, sondern eine fast erschöpfende Charakteristik. Die Anlage der Tabelle nach Strichfarbe als Hauptindizium und Härte (in halben Graden) als sekundäres Merkmal gegenüber den bisher üblichen Anlagen nach Glanz-Farbe-Strich (Weisbach-Kolbeck) oder Härte-Glanz-Farbe-Strich (nach Fuchs-Brauns) hat zwar den Nachteil häufiger Wiederholungen (etwa 15%), weil die Mineralien infolge ihrer fremden Beimengungen häufig verschiedene Strichfarbe zeigen. Sie hat aber entschieden den Vorteil größerer Genauigkeit. Für jedes Mineral sind Angaben enthalten: Strich- und Mineralfarbe mit ihren Varianten, Härte, Spaltbarkeit und Bruch, Glanz und Durchsichtigkeit, Form der Aggregationen, Vorkommen und Begleiter, spez. Gewicht, Verhalten vor dem Lötrohr, im Glührörchen, charakteristische Löslichkeit, Perlenreaktion oder sonstige chemische Reaktionen. Die Zusammensetzung wird durch die Strunzschen Formeln (Mineralogische Tabellen, Leipzig 1941) wiedergegeben, so daß auch die kristallchemische Charakteristik und die wichtigsten Isomorphieverhältnisse gegeben sind. Die Abarten des Minerals werden ihren Zusammensetzungen und Eigenschaften nach angeführt, ferner wird die Zugehörigkeit zu chemischen Mineralgruppen angegeben, und in manchen Fällen findet man auch Bemerkungen über polymorphe Umwandlungen. Man sieht sofort, daß die Tabellen ihrer Reichhaltigkeit wegen sowohl am Schreibtisch als Nachschlagewerk als auch in der Sammlung und auf Exkursion gleichermaßen zu gebrauchen sind. Es kann aber nicht ausbleiben, daß infolge des Umfanges und der aufgelockerten Anordnung der Gebrauch im Gelände etwas behindert wird, umfassen doch z. B. die Minerale der Härte 5,5 bis 6,5 mit weißem Strich allein 44 Seiten!

Für eine spätere Auflage, die wahrscheinlich in einer stabileren Form erfolgen wird, würden einige drucktechnische Verbesserungen (z. B. die deutlichere Hervorhebung der verschiedenen Druckarten) und eine Markierung neuer Abschnitte durch Aussparungen am Buchrande den Gebrauch erleichtern. Neben der Rinneschen Ableitung der 32 Kristallklassen wäre eine Zusammenfassung der chemischen Mineralgruppen, die am Ende einer jeden Seite für das betreffende Mineral angegeben sind, wünschenswert.

Man kann das Werk bestens empfehlen.

E. Gruner (Clausthal)

Referate

II. Film- und Fadenforschung

Lauer, K.-Alexandria, **Über den Bau natürlicher Fasern und ihre Quellungseigenschaften.** (Papierfabr. Wbl. Papierfabrikat. **1914,** 268.)

Mit Betonung der Unschärfe der Grenze wird bei der Wasseraufnahme durch die Faser unterschieden: Adsorption erfolgt unter Veränderung der inneren Energie an aktiven Stellen des Zellulosemoleküls, die nur in dem Amorphen der Faser liegen können. Dagegen ist Quellung eine „Wasseraufnahme unter Volumvergrößerung, die ohne Veränderung der inneren Energie des Systems vor sich geht".

Das zuerst von der Baumwollfaser adsorptiv aufgenommene Wasser erhöht ihre Festigkeit, während diese bei der synthetischen Faser kaum verändert wird. Das spätere Quellwasser läßt die Festigkeit der natürlichen Faser praktisch unverändert, die der synthetischen wird stark verändert. — Es galt, die Ursachen dieses Unterschiedes festzustellen. Die Annahme, daß es sich um den Unterschied in der Länge der Fasermoleküle handele, wird bestritten. — Die kristallinen Bereiche bestehen bei synthetischer Faser nicht aus Zellulose, sondern aus Hydratzellulose. Man hat die Festigkeitserhöhung bei der natürlichen Faser durch eine Schmierwirkung deuten wollen, welche die Ausrichtung erleichtert [also die kristallinen Bereiche vergrößert]. Aber das Gleiche hätte doch auch für die Hydratzellulose zu gelten. Und außerdem wird die Naßfestigkeit durch Umwandlung in Hydratzellulose beim Merzerisieren nicht verändert. — Man vermutet, daß die spröde natürliche Faser durch die Quellung elastischer wird. Aber weshalb dann der Festigkeitsabfall bei der synthetischen? —

Weshalb ist die Quellung bei allen Fasern begrenzt, im Gegensatz zu anderen hochpolymeren Kohlehydraten? [Die drei letzten Angaben zusammenfassend könnte vermutet werden: Kristallinwerden schafft Gleitflächen, hemmt aber anderseits den Zerfall. Hat Hydratzellulose ein schlechteres Kristallisationsvermögen? Ref.] Lauer verwirft die Deutung durch Querverbindungen, weil sie nicht erklärt, weshalb die verschiedenen Faserarten sich grundsätzlich so verschieden verhalten. [Ist aber nicht auch Kristallinwerden als eine Art Querverbindung aufzufassen?]

Schramek hat darauf aufmerksam gemacht, daß bei Baumwolle und Zellstoff eine schraubenförmig gewickelte Lamellenstruktur vorhanden ist, die bei der Verquellung die Festigkeit im nassen Zustand steigen lassen kann, während bei der synthetischen Faser ihr Fehlen sich durch Lösen von OH-Gruppen in einem Festigkeitsabfall äußern müsse. Auf Grund von Versuchen mit organischen Lösemitteln spricht Lauer gegen diesen Deutungsversuch.

Durch Gefrieren der nassen Faser bei —150° C wird bei Baumwolle eine Zunahme der Naßfestigkeit unter Erhöhung des Quellgewichts um fast 50 Proz. erzielt. Wahrscheinlich wird durch Sprengung von Bindungen das Netz grobmaschiger. Da Merzerisierung ebenso wirkt, ist es verständlich, daß hier Gefrieren die Dehnung und Quellung nicht weiter verändert. Zellwolle zeigt Abnahme der Festigkeit unter Zunahme der Dehnung bei gleichbleibender Quellung. Zwar scheint Auflockerung des Gewebes einzutreten, wobei die quer zur Faserachse verlaufenden Verbindungen fest erhalten bleiben. — Nach Formalisierung verlaufen die Erscheinungen unter Abfall der Festigkeit, Zunahme der Dehnung und Quellung. — Zerfrieren sprengt also teilweise die Methylbrücken.

Liesegang † (Bad Homburg)

III. Kolloidforschung

Patat, F., Farbwerke Höchst a. M., **Viskositätsprobleme bei hochpolymeren Stoffen.** (Chemie **57,** 95, 1944.)

Ein unmittelbares Viskositätsproblem liegt in jenen Fällen nicht vor, in welchen die Viskosität in so verdünnten Lösungen der Hochpolymeren gemessen wird, daß ihre Größe eindeutig und genau festgelegt werden kann. Die vorliegenden Ausführungen befassen sich vielmehr mit hochviskosen Systemen von Hochpolymeren, wie sie in den Kunststoffemulsionen, Farbpasten, Lacken, in verschiedenen technischen Prozessen, z. B. beim Spinnprozeß vorkommen und zeigen, daß bei diesen Systemen die Messung der Viskosität zum Problem wird. Zur Vermittlung einer ungefähren Vorstellung von dem Ziel der Viskositätsforschung wird anschließend über Elastizitätsmessungen an festen Hochpolymeren bis zu kurzen Beanspruchungszeiten berichtet. Die Versuche ergeben ein bei weitem genaueres Bild über das viskose Verhalten von Hochpolymeren, als es aus Messungen an flüssigen Systemen zu gewinnen ist.

Liesegang † (Bad Homburg)

Liesegang, R. E.-Frankfurt a. M., **Kapillare Farbstoffbewegungen.** (Melliands Textilber. Heidelberg **1944,** Nr. 3.)

Wenn man auf eine Kante eines Fließpapiers dicht nebeneinander Tropfen verschiedener Farbstofflösungen aufsetzt und sodann das Papier mit dieser Kante ins Wasser hängt, so wandern die Farbstoffe durch den kapillaren Aufstieg des Wassers in Form senkrechter Schlieren mit scharf begrenzten Rändern, ohne daß ein Vermischen der Farben eintritt. Die Bewegung des Wassers und damit der Farbstoffe ist stets senkrecht auf die nächstliegende Grenze von Feucht und Trocken. Ein Präparieren des Papiers mit einem stark wasseraufnehmenden Stoff (z. B. Harnstoff) schafft eine Art Leimung, so daß Wasser und Farbstoff wesentlich langsamer hochsteigen. Daß die basischen Farbstoffe nicht mit dem Wasser aufsteigen, gilt nur für die bisher in der Kapillaranalyse angewandten sehr verdünnten Lösungen. Bei einer hohen Konzentration des aufgesetzten Tropfens findet ein rascher Ausgleich der verschiedenen elektrischen Ladungen des Papiers und des Farbstoffes statt, wodurch der negativ geladene Farbstoff dann ungestört durch das so neutralisierte Gebiet wandern kann. Eigenreferat

Božo Težak, **Über den Aggregationscharakter des Maximums bei der v. Weimarnschen Fällungskurve des Bariumsulfats.** (Arh. kemiju **19,** 9—18, 1947. Kroatisch mit englischer Zusammenfassung.)

Die Bedingungen der Entstehung der v. Weimarnschen Fällungskurve wurden analysiert, und es hat sich mit Hilfe der Resultate von Odén — Ark. Kem. Mineral. Geol., **7,** 26 1920; Kolloid-Z. **26,** 100, 1920; Svensk kem. Tidskr., **44,** 65, 1932 —

ergeben, daß das Maximum durch die Aggregation der Primärpartikeln entsteht. Dies konnte aus Odéns Bestimmungen 1. der Größenänderung der Primärpartikeln bei der Konzentrationsänderung der Reaktionskomponenten (Fällungskurve ohne Maximum), und 2. der Größenänderung und Aggregationsfaktor der Sekundärstrukturen bei der Änderung der Konzentration des Koagulators, neben konstanter Größe der Primärpartikeln festgestellt werden. Mit der systematischen Verminderung der Konzentrationen der Reaktionskomponenten wächst der Radius der primären Partikeln, während sich der Radius sekundärer Strukturen, bei konstanter Größe der Primärpartikeln, verkleinert. Beide Änderungen haben einen linearen Gang aber mit verschiedener Neigung zur Koordinatenachse. Durch Kombination dieser beiden Funktionen konnte man die Fällungskurve des Bariumsulfats mit einem Maximum konstruieren, die fast genau mit der v. Weimarnschen Experimentalkurve zusammenfällt.

E. Matijević (Zagreb)

VI. Biochemie und Medizin

M. Samec, **Der Einfluß der äußeren Faktoren auf die Wirkung des Enzyms aus Bazillus Mazerans.** (Aus einer speziellen Ausgabe der Akademie der Wissenschaften und der Kunst, Ljubljana: Kemične Studije, 1947, 3—18. Slowenisch und englisch.)

Zwecks Untersuchung des Prozesses der Gewinnung von „Schardingers Dextrinen" durch die enzymatische Spaltung der Stärke wurden kolloide Lösungen der Amylose aus Kartoffeln durch Enzymextrakte, die aus verschiedenaltrigen Kulturen des Bazillus Mazerans erhalten waren, hydrolysiert. Der Prozeß konnte durch Messung der Viskosität, der Reduktionskraft und der optischen Drehbarkeit verfolgt werden. In einer anderen Versuchsreihe wurden die Viskosität, die Koagulation und die Entstehung kristallinischer Abspaltungsprodukte geprüft. Mit fortschreitendem Zerfall vermindert sich die Viskosität, die Reduktionskraft wächst zunächst und fällt dann anschließend; ebenso steigt die optische Aktivität anfangs an, um bald darauf wieder abzusinken. Sämtliche Versuche wurden bei verschiedenen Temperaturen, (28°, 55°, 75°), und bei verschiedenen pH-Werten ausgeführt. Die optimalen Bedingungen für den Zerfallprozeß liegen bei pH = 5,5—6, und 55° C. Die Koagulation erfolgt beständig, jedoch in verschiedenem Grade. Kristalle wurden nur bei den optimalen Bedingungen bemerkt. Die Koagulation und besonders die Kristallisation erfolgen viel schneller, als es die viskosimetrische Verfolgung des Zerfalls annehmen läßt.

E. Matijević (Zagreb)

Winzler, R. J. u. E. R. Meserve, **Spektrophotometrische Bestimmung kleiner Cholinmengen.** (J. biol. Chem., **159**, 395, 1945.)

Die Steigerung der Empfindlichkeit der Methode bis auf ± 5% an Proben mit 50—400 γ Cholinhydrochlorid wird durch Gebrauch von UV- statt des sichtbaren Lichts erreicht (Absorptionsbande bei 327 mμ).

Pfeiffer (Bremen)

Landahl, H. D., **Eine Analyse der Gestalten einer Zelle während der Teilung mit besonderer Berücksichtigung der Rolle der Oberflächenspannung.** (Bull. Math. Biophys. **4**, 151, 1942.)

Aus Messungen an einem Ei in verschiedenen Stadien wird die empirische Veränderung eines zugrundegelegten Ausdrucks für die relative Verlängerung eines Volumelements oder seiner Oberfläche ermittelt. In der Einschnürungszone und nahe den Zellenden ist der Formwechsel entgegengesetzt jenem, der sich bei konstanter Oberflächenspannung ergeben müßte. Die Wirksamkeit von Kräften, welche als Folge der durch Unterschiede der Oberflächenspannung bedingten Strömungsbewegung auftreten, könnte diesen Widerspruch hervorrufen.

Pfeiffer (Bremen)

Autoren-Register

zur Kolloid-Zeitschrift, Bd. 110 und 111 (1945 bis 1948)

O. = Originalarbeit, R. = Referat, B. = Bücherbesprechung, S. = Sammelbericht, T. = Tagungsbericht.
Die erste, fette, Zahl zeigt den Band (**110** oder **111**) an, die zweite die Seitenzahl.

Achiles, J. D., Stoffwechselprobleme. R. **110**, 51
Adlassnig, K., s. Tagung Graz. T. **111**, 124
Albers, Kolloide Elektrolyte und Hormone. B. **110**, 246
Alexander, J., Kolloid-Chemie. Colloid Chemistry. B. **110**, 136
Alvik, G., Atmung und Arbeit in Pflanzen. R. **111**, 138
Amero, R. C., s. W. T. Granquist
van Amerongen, G. J., Durchlässigkeit verschiedener Kautschuke für Gase. R. **110**, 148
Amman-Brass, H., Verfahren zur Kennzeichnung photographischer Gelatine, I. und II. Teil. O. **110**, 105, 161
v. Angerer, E., Technische Kunstgriffe bei physikalischen Untersuchungen. B. **110**, 56
Antweiler, H. J., s. Tagung Stuttgart. T. **111**, 130
v. Ardenne, M., Über eine neue Einrichtung am Universal-Elektronenmikroskop zur fast vollständigen Vermeidung der thermischen Objektbelastung. O **111**, 22
Arndt, F., s. Tagung Hannover. T. **111**, 127
Arngeneyndt, I., und W. Kesternich. Ein neues Verfahren zur Ermittlung der Kältebeständigkeit von Teilen aus Weichgummi. R. **110**, 53

Bagdassarow, A., Konservierung des Blutes und Blutersatzmittel. R. **110**, 142
Baker, C. R., u. a. s. J. M. Gulland
Balarew, D., s. Tagung Graz. T. **111**, 124
Bamberger, P. J, Aluminium-Therapie bei Silikose. R. **110**, 145
Barnes, T. C., s. R. Beutner

Barnes, C. T., und R. Reuter, Elektrische Potentiale durch biologische Farbstoffe an Ölphasengrenzen. R. **111**, 67
Bartels, J. H., s. Tagung Graz. T. **111**, 124
Barton, D. H. P., s. Tagung Hannover. T. **111**, 127
Bauer, H., und J. Le Calvez, Das Verhalten der Chromosomen von Ascaris megalocephala nach Röntgenbestrahlung. R. **110**, 143
Becker, W., s. Tagung Leverkusen. T. **111**, 131
Benedicks, C., und P. Sederholm, Adsorption als Ursache der schwimmenden Tropfen. R. **111**, 66
Benesovsky, F., s. Tagung Graz. T. **111**, 126
Berger, A., Über kolloides Nickelhydroxyd. Berichtig. zu **103**, 185; **110**, 132
Bernard, M., s. Tagung Graz. T. **111**, 126
Bersin, Th., Die Bedeutung der Austauschadsorption für das biochemische Geschehen. R. **110**, 137
Beutner, R., und T. C. Barnes, Elektrische Wirksamkeit von Acetylcholin, Cholin, Epinephrin und Benzedrin. R. **111**, 141
— und T. C. Barnes, Der Ursprung von Elektrizität im Nervensystem. R. **111**, 137
Beuttenmüller, E., u. a. s. G. Schmid
Birks, L. S., und H. Friedmann, Bestimmung von Teilchengrößen aus Verbreiterung von Röntgenlinien. R. **110**, 141
Birnbaum, H., H. Cohen und S. S. Sidhu, Röntgenuntersuchungen über die Farbänderungungen von Eisenoxydpigmenten. R. **110**, 140
Blum, G., s. A. Ursprung
Bodforss, Sv., Die Adsorption von Aminionen an kolloidem Silberjodid. R. **110**, 137
Boemke, F., Zur Pathologie der Staubeinatmungskrankheiten. R. **110**, 144
Bonhoeffer, C. F., Erregbarkeit und Rhythmik anorganischer Systeme. R. **110**, 145
Born, M., s. Tagung Clausthal-Zellerfeld. T. **111**, 63
v. Borries, B., Über die Intensitätsverhältnisse am Übermikroskop. I. Die Schwärzung photographischer Platten durch Elektronenstrahlen. R. **110**, 51. II. Vergrößerungsfähigkeit, Körnigkeit und Auflösungsvermögen elektronengeschwärzter photographischer Platten. R. **110**, 52. III. Eignung und Empfindlichkeitsgrenzen photographischer Platten für übermikroskopische Aufnahmen. R. **110**, 52. IV. Über günstige Entwicklungsverfahren und Grenzauflösungsvermögen photographischer Platten für übermikroskopische Aufnahmen. R. **110**, 53
Boutry, G. A., Notizen über die Optik organischer Gläser. R. **110**, 54, 151
Bratzler, K., Adsorption von Gasen und Dämpfen in Laboratorium und Technik. B. **110**, 136
Brauer, P., Über die Reflexion weißen Lichtes an mit mehreren dünnen Schichten bedecktem Glase. O. **110**, 93; Berichtigung **111**, 132
Breitner, H. J., Rhythmische Kristallisation beim Gefrieren von Wasser. O. **111**, 80
Brenschede, W., s. Tagung Stuttgart. T. **111**, 129
Briegleb, G., s. Tagung Mosbach. T. **111**, 60
Brintzinger, H., und B. Hesse, Dialkylaminmethylole, Tetraalkylaminmethylendiamine und Alkyloxazolidine als Gelatinehärtungs- und Gerbmittel. O. **111**, 156
— und B. Hesse, Über Koordinationsverbindungen der Äthanolamine und Äthyl-Äthanolamine sowie die Gerbwirkung von Äthanolamin-Chromkomplexen. R. **111**, 70
Brockmann, H., s. Tagung Hannover. T. **111**, 127
Brownles, L. D., s. Tagung Graz. T. **111**, 125
Buchmann, W., Eigenschaften von Polyvinylchlorid-Kunststoff. B. **111**, 65
Bückle, H., s. Tagung Graz. T. **111**, 126
Bulwer, H., Mineralöl in der Spinnerei und Weberei. R. **110**, 248
Burden, H., s. Tagung Graz. T. **111**, 125
Burgstaller, Fr., s. R. Korn
Butenandt, A., s. Tagung Mosbach. T. **111**, 62

Campbell, H., und P. Johnson, Das Molekulargewicht und die Form gelöster Makromolekeln. R. **110**, 247
Candea, C., s. Tagung Graz. T. **111**, 123
Carey, E. J., Vergleichende Morphologie der Muskelstreifungen und periodischer Niederschläge in Kapillarröhren. R. **111**, 141
Carnap, A., s. E. Husemann
Carr, W., u. a. s. K. Sollner
Carr, W. C., und K. Sollner, Die Struktur der Kollodiummembran und ihr elektrisches Verhalten XI, XII. R. **110**, 138
Chambers, R., s. H. K. Gordon
Chow, B. F., und C. M. Mekel, Kolloides Penicillin. R. **110**, 144
Clark, J. H., Der Temperaturkoeffizient der Denaturierung von Eialbumin durch Harnstoff. R. **110**, 140
— Denatuierung in Eialbumin mit Harnstoff, Strahlung und Hitze. R. **110**, 140
Cohen, H., u. a. s. H. Birnbaum
Conradt, H., Versuchsmaschine zur Untersuchung von Preßstofflagern. R. **110**, 54
Conway, E. J., und E. O'Malley, Natur des Kationenaustausches während kurzfristiger Hefe-Fermentation. R. **111**, 138
Courty, C., Über die magnetischen Eigenschaften des an Aktivkohle adsorbierten Sauerstoffs. R. **111**, 135
Czerny, M., Anweisungen zum Physikalischen Anfänger-Praktikum. B. **111**, 66

Damboviceanu, A., H. Roth und E. Angelescu, Über die Geschwindigkeit des Zuckerverbrauches durch Streptokokken in frischen und regenerierten Nährböden. R. **111**, 139
Dawihl, W., s. Tagung Graz. T. **111**, 124
Devons, C., s. Tagung Clausthal-Zellerfeld. T. **111**, 63
Diedering, P., Die proteolytische Kraft des Weizens und Charakterisierung der Weizenproteinase im Lichte der chemischen Mehlbehandlung. R. **110**, 54
Diemair, W., K. Zerban, Beitrag zur Kenntnis der Askorbinsäureoxydase. I. Mittlg.: Darstellung, Reinigung und Charakterisierung des Enzyms. R. **110**, 50
Dierkes, G., Theoretische Grundlagen für die Anwendung von Röntgenstrahlen beim Studium des Faseraufbaus. R. **110**, 247
Dietzel, A., Strukturchemie des Glases. R. **110**, 146
Dobrowsky, A., Über die Lösung von Diffusionsproblemen durch die Binomialkoeffizienten des Pascalschen Dreiecks. O. **110**, 34
v. Doderer, P., s. H. Schallbroch
Döring, W., s. Tagung Clausthal-Zellerfeld. T. **111**, 64
Dykerhoff, H., und R. Marx, Über Heparinkomplement und eine Methode seiner vergleichenden Bestimmung im Blute. R. **111**, 138

Eastman Kodak Co., Abriged scientific Publications from the Kodak Research Laboratories. B. **110**, 245
v. Eichborn, s. Tagung Stuttgart. T. **111**, 130
Eigen, E., s. W. A. Winstein
Elöd, E., und Th. Schachowsky, Über das Verhalten der Polyamide beim Färben. R. **110**, 248
Elsaesser, V., Die mechanischen Vorgänge beim Spinnprozeß des Kupferkunstseide-Streckspinnverfahrens I. Teil. O **111**, 174
Emeléus, H. J., und J. S. Anderson, Ergebnisse und Probleme der modernen anorganischen Chemie. B. **110**, 244
Endell, J., Röntgenographischer Nachweis kristalliner Zwischenzustände bei der Bildung von Cristobalit aus Kieselgur beim Erhitzen. O. **111**, 19
Enders, C., M. Tschapek und R. Glawe, Vergleichende Untersuchungen einiger kolloider Eigenschaften von natürlichen Huminsäuren und synthetischen Melanoidinen. O. **110**, 240
v. Engelhardt, W., Schleiffestigkeit und Grenzflächenenergie fester Stoffe. R. **110**, 149
Engström, A., Korrelation zwischen Aschengehalt und Ultraviolettabsorption bei verschiedenen Zellbestandteilen. R. **110**, 49
Erickson, J. O., u. a. s. Z. Neurath
Erlenmayer, H., A. A. Bossardt und W. Theilhaber, Vergleichende Flotationsversuche mit Fettsäuren und α-Oxyfettsäuren als Sammler. R. **111**, 67
Escales, E., Silikone. R. **110**, 151
Esch, W., Nachprüfung von Angaben über Kautschuck-Füllstoffe. R. **110**, 55
— s. P. Nowak
Eucken, s. Tagungen Hannover und Stuttgart. T. **111**, 126, 128

Fahr, E., Zur Frage des postmortalen Eiweißnachweises im Bowmannschen Kapselraum der Niere. R. **111**, 69
Favarger, C., Beobachtungen über die Anthokyanophoren des Rotkohls. R. **110**, 48
Ferlan, M., u. a. s. M. Samec
Fiala, S., Über die Gelbildung von Serumeiweißkörpern durch galvanischen Strom. R. **111**, 138
Fischer, E., s. Tagung Stuttgart. T. **111**, 129
Fischer, M. H., und W. J. Suer, Physiko-chemischer Zustand des Protoplasmas. R. **110**, 143
Fischer, R., und W. Iwanoff, Die Anwendung verschiedener Absorbentien zur Erkennung, Bestimmung und Reinigung organischer, meist stark wirkender Verbindungen. R. **110**, 47
Flachmann, F., Bewegliche Dampfzuführungsorgane im Presserei-Betrieb. R. **110**, 55
Flammersfeld, A., Polystyrol für elektrostatische Versuche. R. **111**, 136
Flaschka, H., s. Umstätter
Fleet, D. S. van, Die Redoxpotentiale von Fettemulsionen unter Lichtwirkung. R. **111**, 68
Foerster, Th., s. Tagungen Mosbach und Stuttgart. T. **111**, 60, 130
Foglar, O., s. Tagung Graz. T. **111**, 124
Förster, Th., Energiewanderung und Fluoreszenz. R. **110**, 139
Franke, W., und A. Schillinger, Zum Stoffwechsel der säurefesten Bakterien. R. **110**, 49
Fricke, R., Über aktive γ-Aluminium-Oxyde. R. **110**, 140
— s. Tagung Graz. T. **111**, 124
Friedmann, H., s. L. S. Birks
Friedrich-Freska, H., s. Tagung Mosbach. T. **111**, 61
Frith, E. M, und R. F. Tuckett, Das Schmelzen kristalliner Polymere. R. **111**, 144
Frömel, W., Die Bodenkörperregel bei Huminsäuren aus Moorböden. O. **111**, 166
Fruhstorfer, A., s. Tagung Hannover. T. **111**, 127

Galos, G., Veränderungen in einem osmotischen System während des Gefrierens. R. **111**, 67
Garner, F. H., und A. H. Nissan, Fließeigenschaften hochviskoser Lösungen von langen Molekülen. R. **110**, 139
Gast, Th., s. R. Vieweg
Gastrow, H., Spritzgußformen für rohrförmige Teile. R. **110**, 54
— Abreißformen für Außen- und Innenanspritzung. R. **110**, 55
Gäumann, E., Die kutikuläre Transpiration. R. **111**, 137
Gee, G., Die Molekulargewichte von Kautschuk und verwandten Stoffen. R. **110**, 248
— und H. W. Melville, Die Kinetik von Polymerisationsreaktionen. R. **111**, 144
Geddes, A. L., s. S. E. Sheppard
Gehenio, P. M., Die Gefrierpunkte lebender und toter Myxomyceten. R. **111**, 141
— s. B. J. Luyet
Gerstner, H., Die Wirkung von Proteinabkömmlingen beim Färben. R. **110**, 147
Giemser, O., s. Tagung Hannover. T. **111**, 127
Giesen, s. Tagung Hannover. T. **111**, 126
Glatzel, H., Über die Ursachen der Ulkuskrankheit. R. **110**, 144
Glawe, R., s. C. Enders
Glocker, A., s. Tagung Stuttgart. T. **111**, 130
Glubrecht, H., s. Tagung Clausthal-Zellerfeld. T. **111**, 63
Goetzel, C. G., s. Tagung Graz. T. **111**, 126
Gorbach, G., s. Tagung Graz. T. **111**, 126
Gordon, H. K., und R. Chambers, Teilchengröße saurer Farbstoffe und ihr Diffusionsvermögen in lebenden Zellen. R. **110**, 151
Götte, E., Zusammenhänge zwischen Konstitution der Netzmittel und ihrer Wirksamkeit. R. **111**, 71
Gottwald, A., s. R. Vieweg
Goubeau, J., s. Tagung Hannover. T. **111**, 128
Graf, L., Zum Gefügeaufbau der Realkristalle. R. **110**, 141
Graf, O., Über die Entwicklung der mineralogischen Bindemittel für das Bauwesen. R. **110**, 146
Grafe-Klapproth, R., s. H. Harms
Granick, S., s. L. Michaelis
Greulich, Die Einwirkung von Lösungsmitteln und Tränklacken auf Kunstharzlackdrähte. R. **111**, 71
Groeck, M., Der Einfluß der Wasser-Um- und Aufhärtung auf den Kochprozeß. R. **110**, 149
Grönwall, A., und Bj. Ingelman, Untersuchungen über Dextran und sein Verhalten bei parenteraler Zufuhr. R. **110**, 49
Groth, W., s. Tagung Hannover. T. **111**, 127
Grubitsch, H., s. Tagung Graz. T. **111**, 126
Gruner, E., Die osmotische und zeolithische Bindung der flüchtigen Phase. O. **111**, 31
Guastalla, J., Oberflächenstruktur des Wassers und Oberflächenphänomene. R. **111**, 66

Gulland, J. M., C. R. Baker und D. O. Jordan, Struktur der Nukleinsäure bei Zellteilungen. R. **110**, 50
Gundermann, E., Über die Kolloide in technischen Zuckerlösungen. O. **111**, 111

Hahn, L., Über die enzymatische Spaltung der Hyaluronsäure. I. Mittlg.: Spaltung durch Mucopolysaccharase aus Säugerhoden. R. **111**, 142. II. Mittlg.: Abbau zu Monosacchariden. R. **111**, 142
Hahn, O., Das Arbeiten mit radioaktiven Atomarten. R. **110**, 141
Haller, Welcher strukturelle Aufbau der Gespinstfasern wird den Vorgängen während der Veredlung am besten gerecht? R. **111**, 70
Hansen-Dannewitz, I., s. Umstätter
Hanson, H., Die Cystein-Cystin-Bestimmung mit Phosphor-18-Wolframsäure im lichtelektrischen Kolorimeter nach Havemann. R. **110**, 140
— Verdaulichkeit und Fütterungswert hochmolekularer Keratinabbauprodukte (Keratose). R. **111**, 138
Harms, H., und R. Grafe-Klapproth, Randbedingte Kugelpackungen und Modellversuche zur Raumbeanspruchung von Flüssigkeiten und Flüssigkeitsgemischen. R. **110**, 46
Hartek, P., s. Tagung Hannover. T. **111**, 127
Hassid, W. Z., s. A. L. Potter
Haul, R., s. Tagung Stuttgart. T. **111**, 130
Haupt, G., s. Tagung Hannover, T. **111**, 128
Hausdorf, A., s. U. Hofmann
Hauser, E. A., Chemie des Elements Silicium. R. **111**, 135
— Grenzflächenspannung bei hohen Temperaturen und Drucken. R. **111**, 136
— Kolloid-Wissenschaft: Colloidal Phenomena, an Indroduction to the Science of Colloids. B. **110**, 133
— Penicillin, ein kolloider Elektrolyt. O. **111**, 103
— und le Beau, D. S., Ultramikroskopie von Lyogelen. O. **110**, 78
— und E. Perry, Emulsions-Polymerisation von Styrol. R. **111**, 144
Hauser, J., Strahlenbiologische Versuche mit der Vicia Faba equina unter spezieller Berücksichtigung der Temperaturabhängigkeit. R. **110**, 143
Hauser, M., s. Tagung Graz. T. **111**, 126
Hausner, H. H., s. Tagung Graz. T. **111**, 126
v. Hayek, H., Reaktionsfähigkeit der Alveolarepithelien und Lungenödem. R. **111**, 139
Hedvall, s. Tagung Graz. T. **111**, 124
Heilmeyer, L., Die Eisentherapie und ihre Grundlagen. B. **110**, 246
Held, F., s. Tagung Graz. T. **111**, 126
Helferich, B., s. Tagung Hannover. T. **111**, 127
Henning, A., Vinidur-Rohrleitungen und ihre Verlegung. R. **111**, 144
Herington, E. F. G., Untersuchung der Polymerisationsreaktion mit Hilfe der Molekulargewichtsverteilungskurve. R. **111**, 144
Hermans, P. H., D. Vermaas und J. J. Hermans, Über die Raumverhältnisse im System Zellulose-Wasser und über die Packungsdichte der Zellulosefasern. R. **111**, 67
Hertel, E., s. Tagung Hannover. T. **111**, 127
Herzberg, K., Virusgrippe-Adsorbatimpfstoff. R. **110**, 144
Hesse, B., s. H. Brintzinger
Hintermeier, A., Über den Nachweis von Relatin bzw. Tylose. R. **111**, 136
Hobohm, K. O., Zur Reaktion zwischen Formaldehyd und Glykokoll in einem Adsorbatimpfstoff. R. **110**, 142
Hock, Ch. W., und W. Seifriz, Mikrodissektion von Papierbreifasern. R. **111**, 67
Hock, L., und D. Steinkopff, Nachruf auf R. E. Liesegang. O. **110**, 57
Hoffmann, K., Bericht über die Hauptversammlung der Gesellschaft Deutscher Chemiker in der britischen Zone vom 1. bis 4. September in Hannover. T. **111**, 126
Hoffmann, O., s. Tagung Hannover. T. **111**, 127
Hoffmann-Ostenhof, O., W. Weis und O. Kraupp, In-vitro-Versuche über die Methämoglobinbildung durch Chinonderivate. R. **111**, 137
Hofmann, U., s. Tagung Hannover. T. **111**, 127
— und A. Hausdorf, Über das Sedimentvolumen und die Quellung von Bentonit. O. **110**, 1
Hofmeier, H., DIN E 53893. Prüfungen organischer Kunststoffe in Wärme- und Kälteschränken. Temperaturstufen. R. **111**, 71
— und W. Schröder, Halogenbestimmung in chlorhaltigen Kunststoffen. R. **110**, 55
Holzapfel, L., und F. F. Nord, Einfluß adsorbierter Gase auf die Wasserstoffionenkonzentration gefrorener und getauter Lösungen synthetischer Hochpolymeren. R. **111**, 68
Hönsch, W., s. Kröner
Hoppe W., s. Tagung Stuttgart. T. **111**, 130
Hosemann, R., s. Tagung Stuttgart. T. **111**, 130
Houwink, R., Über die Einwanderungsgeschwindigkeit v. Fremdionen in Kunststoffen. R. **111**, 71
Huber, K., Über die Farbe anodisch erzeugter Zinkoxydschichten. R. **110**, 48
Hückel, W., Theoretische Grundlagen der organischen Chemie. B. **110**, 56
Huggins, L. M., Das photographische latente Bild. R. **110**, 147
Hultsch, B., s. Tagung Leverkusen. T. **111**, 132
Hund, F., Einführung in die theoretische Physik. B. **111**, 134
Hunger, J., und R. Seeliger, Übermikroskopische Reliefdarstellung durch Präge- und Doppelschichtabdrucke. R. **110**, 141
Husemann, E., und A. Carnap, Über die Lagerung der Lockerstellen von Cellulosemolekülen in der Faser. R. **111**, 140
— s. G. V. Schulz
Hüttig, G. F., s. Tagung Graz. T. **111**, 124

Ingelman, Bj., s. A. Grönwall
Inhoffen, H. H., s. Tagung Hannover. T. **111**, 127
Iwanoff, W., s. R. Fischer

Jakob, A., und E. Mahl, Über die Adsorption von Metallkolloiden an Bakterien. O. **110**, 42
Jaks, R., u. a. s. K. Lauer
James, T. H., Der Ladungseffekt bei der photographischen Entwicklung. Rolle der Gelatine. R. **110**, 147
— Photographische Entwicklung als eine katalysierte heterogene Reaktion. R. **110**, 147
Jarisch, A., Medikamentöse Beeinflussung von Kälteschäden. R. **110**, 51
Jayme, G., Hemizellulose und ihre Verwertung. R. **110**, 53
Jebsen-Marwedel, H., Qualitative Lösungsmechanik. R. **110**, 145
— Kapillare Hydrodynamik an löslichen Flüssigkeitspaaren als Folge „negativer Grenzflächenspannung". O. **111**, 46

Jellinek, H. H. G., Über den Abbau langkettiger Molekeln. R. **111**, 72
Jenkel, E., Kautschuk als plastisch-elastisches System. R. **110**, 248
— s. Tagung Stuttgart. T. **111**, 129
Jodl R., Röntgenographische Untersuchungen über die Wasserbindungsverhältnisse der Humusbestandteile Lignin, Huminsäure und Kalziumhumat. R. **110**, 48
Joly, M., Sammelbericht über französische Arbeiten auf dem Gebiet der Kolloide zwischen 1940 und 1947 (übers. von v. Eichborn). S. **111**, 207
Jonas, H., s. Tagung Hannover. T. **111**, 127
Jordan, P., Eiweiß-Moleküle. B. **111**, 65
— s. Tagung Mosbach. T. **111**, 60

Kadmer-Pattensen, E. H., Fettöle, Wachse, Harze und ihre Verarbeitung. B. **111**, 65
Kaplan, R. W., s. Tagung Mosbach. T. **111**, 63
Karrer, P., E. Usteri und B. Camerino, Über blutgerinnungshemmende Stoffe II. R. **110**, 50
Kast, W., s. Tagungen Clausthal-Zellerfeld, Stuttgart und Leverkusen. T. **111**, 63, 129, 130, 131
— und L. Flaschner, Eine röntgenographische Methode zur Bestimmung des Verhältnisses von kristalliner und amorpher Substanz in Zellulosefasern. O. **111**, 6 — Berichtig. **111**, 132
— L. Flaschner und E. Winkler, Orientierung und Festigkeit von Zellulosefasern. O. **111**, 1
Kaufmann, H. P., Fettversorgung und Fettforschung. R. **110**, 54
Kenyon, W. O., s. C. C. Unruh
Kern, W., s. Tagung Leverkusen. T. **111**, 131
— und H. Kämmerer, Chemische Molekülgrößenbestimmung bei Polystyrolen. R. **111**, 72
Kesternich, W., s. I. Arngeneyndt
Kieffer, R., s. Tagung Graz. T. **111**, 125, 126
Kiermeier, F., Der Einfluß des Gefrierens auf die Wirksamkeit von Fermenten. R. **111**, 142
Kiese, M., Die Reduktion des Hämiglobins. R. **111**, 142
Kiessig, H., s. Tagung Stuttgart. T. **111**, 130
Kingstone, W. E., s. Tagung Graz. T. **111**, 124
Klauditz, W., und G. Stegmann, Über die morphologisch bedingte Verschiedenheit der Reaktionsfähigkeit technischer Buchen-Sulfitzellulose bei der Xanthogenierung. R. **111**, 70
Kleber, W., Tabellen zum Bestimmen von Mineralien nach äußeren Kennzeichen. B. **111**, 216
Klemm, A., Isotopenanreicherung durch Diffusion von Kupfer und Silbersulfid. R. **111**, 68
Knüchel, F., Die Wirkung von Thrombin auf die Blutkörperchensenkung. R. **111**, 138
— Experimentelle Untersuchungen über das Wesen der in Normalserum vorkommenden Paramäzien tötenden Substanz. R. **111**, 141
— Die Wirkung von Thrombin auf die Stabilität von Kolloiden. R. **111**, 141
Koall, W., und H. Schröter, Holzfurnierschnitzel-Preßmasse. R. **110**, 55
Koelbel, H., s. Tagung Hannover. T. **111**, 127
Kölbl, F., s. Tagung Graz. T. **111**, 125
König, H., s. Tagung Clausthal-Zellerfeld. T. **111**, 64
König, G., s. Tagung Hannover. T. **111**, 127
Konopicky, K., s. Tagung Graz. T. **111**, 124
Konrad, E., s Tagung Hannover. T. **111**, 127
Kopp, Ch. und G. Möllenstedt, Eigenschaften äußerst fein zeichnender photographischer Emulsionen bei Elektronenbestrahlung. R. **110**, 147
Korn, R. und Fr. Burgstaller, Handbuch der Werkstoffprüfung. B. **111**, 133
Kortüm, G., s. Tagung Mosbach. T. **111**, 61
Kraemer, E. O., F. E. Bartell und S. S. Kistler, Kolloid-Wissenschaft; Advances in Colloid Science. B. **110**, 135
Krainer, H., s. Tagung Graz. T. **111**, 123, 125
Kranert, W., K. H. Leise und H. Raether, Untersuchung elektrolytisch polierter Metallflächen mittels Elektroneninterferenzen. R. **110**, 48
Kröner, W., und W. Hönsch, Die Entfärbung von Stärkehydrolysaten mit Kunstharzen. O. **110**, 178
Kröpelin, H., s. Tagung Hannover. T. **111**, 127
Kruse, J., Lichtmikroskopische Messung der Teilchengröße von Gummirussen. O. **110**, 125
— Methode zur Sichtbarmachung der Vulkanisations-Reaktion im Kautschuk. O. **111**, 100
Kubaschewski, O., s. R. Weibke
Kuhn, A., Kolloidchemisches Taschenbuch. B. **111**, 133
Kuhn, R., s. Tagung Mosbach. T. **111**, 63
Kuhn, W., s. Tagung Stuttgart. T. **111**, 130
— s. K. Weil
Küntzel, A., Physikalische Chemie und Kolloidchemie der Eiweißkörper unter besonderer Berücksichtigung des Kollagens. R. **110**, 148
Küster, E., Austrocknungserscheinungen und Kohäsionsbewegungen bei Diatomeen. R. **110**, 150
Kutzelnigg, A., Rhythmische Entmischung. O. **111**, 82

Lambert, R. H., u. a. s. S. H. Sheppard
Lamm, O., s. H. Malmgreen
Lammerich, B., Über Uratzylinder im Harnsediment. R. **110**, 144
Landahl, H. D., Eine kinetische Theorie der Diffusionskräfte sich verwandelnder Systeme. R. **111**, 68
— Mathematische Biophysik der Zellatmung II R. **111**, 138
— Ein Ausdruck für den Elastizitätsgrad eines Eies nach künstlicher Deformation. R. **111**, 140
— Eine mathematische Analyse der Verlängerung und Einschnürung bei der Teilung der Zelle. R. **111**, 140
Landahl, H. D., Eine Analyse der Gestalten einer Zelle während der Teilung mit besonderer Berücksichtigung der Rolle der Oberflächenspannung. R. **111**, 218
Lang, A., s. Tagung Mosbach. T. **111**, 63
Lange, B., Kolorimetrische Analyse mit besonderer Berücksichtigung der nichtelektrischen Kolometrie. B. **111**, 216
Langenbeck, W., Lehrbuch der organischen Chemie. B. **111**, 135
Langhammer, A., s. Tagung Graz. T. **111**, 126
Lanz, Irmg., Schwefelkristalle in Blaualgen. R. **110**, 48
Lauer, K., Über den Bau natürlicher Fasern und ihre Quellungseigenschaften. R. **111**, 217
Lauer, K., R. Jaks und L. Skark, Zur Kenntnis der Xanthogenierung von Zellulose. O. **110**, 26
Lauffer, M. A., und W. M. Stanley, Die Denaturierung des Tabakmosaik-Virus durch Harnstoff. R. **110**, 139
Läuger, P., H. Martin und P. Müller, Über Konstitution und toxische Wirkung von natürlichen und neuen synthetischen insektentötenden Stoffen. R. **110**, 248
Le Beau, D. S., s. E. A. Hauser

Le-Calvez, J., s. H. Bauer
Leise, K. H., u. a. s. W. Kranert
Lenel, F. V., s. Tagung Graz. T. **111**, 126
Lepeschkin, W. W., Molekulargewichtsbestimmung hochmolekularer Substanzen nach der Methode der longitudinalen Streuung in trüben Medien. O. **110**, 89
— Neue Methoden bei der Untersuchung der Proteine und der Wärmewirkung auf dieselben. O. **111**, 107
Lepsius, R., Systematik der Kunststoffe: Chemische Klassifizierung makromolekularer Ketten. R. **111**, 71
Lettré, H., Beziehungen zwischen Konstitution und cancerogener Wirkung aromatischer Kohlenwasserstoffe. R. **110**, 50
— s. Tagung Hannover T. **111**, 127
Liesegang, R. E., Öl und Papier, II. R. **110**, 47
— Kolloid Fibel für Mediziner. B. **110**, 56
— Malachitgrün. R. **110**, 150
— Trypanblau. R. **110**, 150
— Eine zweidimensionale Hydrodynamik. R. **110**, 247
Liesegang, R. E., Kappilare Farbstoffbewegung. R. **111**, 217
Logemann, H., s. Tagung Leverkusen. T. **111**, 132
Luyet, B. J., und P. M. Gehenio, Der Mechanismus von Schädigung und Tod durch niedrige Temperatur. R. **111**, 140

Machemer, H., s. Tagung Hannover. T. **111**, 128
MacVicar, R., s. H. T. Northen
Mahl, E., s. A. Jakob
Malissa, H., s. Tagung Graz. T. **111**, 126
Malmgreen, H., und O. Lamm, Dispersitätsmessungen an hochmolekularen Kaliummetaphosphaten. R. **110**, 46
Mark, H., Zwischenmolekulare Kräfte und das mechanische Verhalten von Hochpolymeren. R. **110**, 152
— und G. S. Whitby, Kolloid-Wissenschaft: Advances in Colloid Science. B. **110**, 135
Marquardt, W., s. Tagung Mosbach. T. **111**, 63
Marx, R., s. H. Dykerhoff
Matijević, E., s. B. Tezak
Mauss, H., s. Tagung Hannover. T. **111**, 127
McCutcheon, F. H., Spezifische Affinität zum Sauerstoff des Hämoglobins von Elasmobranchiern und Schildkröten. R. **111**, 137
Mecke, R., s. Tagung Stuttgart. T. **111**, 129
Mekel, C. M., s. B. F. Chow
Melkonian, A., s. Tagung Hannover. T. **111**, 127
Melville, H. W., s. G. Gee
Menze, C., s. H. Ruska
Merten, R., Abwehrfermentreaktionen gegen Bakterieneiweiß und Bakterientoxin. R. **110**, 142
— l- und d-Dipeptidasen. R. **111**, 142
— l- und d-Peptidasen in den Formelementen des menschlichen und tierischen Blutes. R. **110**, 142
Meserve, E. R., s. Winzler, R. J.
Metcalfe, A. G., s. Tagung Graz. T. **111**, 125
Meyer-Hartwig, E., s. Tagung Graz. T. **111**, 126
Michael, E., und H. Ossenberg, Untersuchungen über die Sorption von Kalkverbindungen im Boden. R. **110**, 141
Michaelis, L., und S. Granick, Metachromasie von Basenfarbstoffen. R. **110**, 140
Michel, F., s. Tagung Hannover. T. **111**, 127
Micke, H., s. H. Thiele
Mitsche, R., s. Tagung Graz. T. **111**, 126
Mietzsch, s. Tagung Hannover. T. **111**, 127
Moell, O. H., Die Veränderungen der Kapillarmembran der Lunge bei Herzfehlern. R. **110**, 51
Möllenstedt, G., s. Ch. Kopp
Möllerström, G., Das Diabetes-Problem. B. **110**, 245
Mommaerts, W. F. H. M., Über die Natur der bei der Blutgerinnung wirksamen Kräfte. R. **110**, 143
Moore, A. R., s. B. J. Winer
Morales Belda, J. A., s. Tagung Graz. T. **111**, 126
Mortimer, Cl. A., Austausch zwischen Schlamm und Wasser in Seen. R. **110**, 141
Müller, E., Elektrometrische (potentiometrische) Maßanalyse. B. **110**, 56
Müller, F. H., Bericht über die Tagung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft in der britischen Zone e. V. vom 9.—11. September 1948 in Clausthal-Zellerfeld. T. **111**, 63,
— Bericht über die Tagung der Gruppe Kunststoffchemie im Verein Deutscher Chemiker in Leverkusen am 19. Oktober 1948. T. **111**, 131
— 47. Hauptversammlung der Deutschen Bunsen-Gesellschaft in Stuttgart vom 7. bis 10. Oktober 1948. T. **111**, 128, 129
Müller, R. s. Tagung Graz. T. **111**, 123, 126
Münster, A., Thermodynamik und Statistik hochmolekularer Lösungen I und II. S. **110**, 58; **111**, 190
— Über einige Eigenschaften gelöster Fadenmoleküle. O. **110**, 200
— Tagungsbericht: Biophysikalische Arbeitstagung in Mosbach vom 5.—8. April 1948. T. **111**, 60, 62
Mussgnug, G., Wasserfreies Wollfett in der Pillenmasse. R. **110**, 149

Naeser, G., Tagungsbericht: Erste internationale pulvermetallurgische Tagung in Graz vom 12. bis 17. Juli 48. T. **111**, 123
Neél, L. s. Tagung Graz. T. **111**, 125
Neergaard, K. v.†, Die Aufgaben des 20. Jahrhunderts. B. **110**, 133
Neth A., s. Tagung Graz. T. **111**, 126
Neurath, Z., J. O. Erickson u. G. R. Cooper, Antigene Eigenschaften des nativen und regenerierten Serumalbumins des Pferdes. R. **110**, 51
Nielsen, A., s. W. Werner
Nierenstein, M., Mikroverfahren zur Bestimmung von Tannin. R. **110**, 48
Nissan, A. H., s. F. H. Garner
Nitsche, K., s. Tagung Graz. T. **111**, 126
Northen, H. T., Wirkung eiweißdissoziierender Agentien auf die Strukturviskosität des Protoplasmas. R. **111**, 140
— und R. MacVicar, Wirkung von Röntgenstrahlen auf die Strukturviskosität des Protoplasmas. R. **111**, 140
Novotny, H., Kavitationsuntersuchungen an Aluminium- und Zinklegierungen. R. **110**, 145
Nowak, P., und W. Esch, Prüfverfahren für Kunststoffrohstoffe und —fertigerzeugnisse. R. **110**, 54
— VDCh-Richtlinien zur Prüfung von Kunststoffen. Prüfverfahren für Vinylchloridpolymerisate für Kunststoffe. (Entwürfe) R. **110**, 152

Oliver, A. E., s. Tagung Graz. T. **111**, 125
O'Malley, E., s. E. J. Conway
Onitsch, E. M., s. Tagung Graz. T. **111**, 126
Ossenberg, H., s. E. Michael
Östergren, G., Ein wirksames Mittel zur Erzeugung klebriger Chromosomen. R. **111**, 137

Osterhout, W. J. V., Diffusionspotentiale in Modellen und in lebenden Zellen. R. **110**, 144
— Einige Ausblicke auf Sekretion. R. **110**, 144
— Ein Modell des Kaliumeffekts. R. **110**, 144
Oswald, M., s. Tagung Graz. T. **111**, 125

Patat, F., Viskositätsprobleme bei hochpolymeren Stoffen. R. **111**, 217
Paul, W., s. Tagung Clausthal-Zellerfeld. T. **111**, 63
Pelzel, E., s. Tagung Graz. T. **111**, 123
Perry, E., s. E. A. Hauser
Petersen, S., s. Tagung Hannover. T. **111**, 128
Pickels, E. G., Sedimentation in der Winkel-Zentrifuge. R. **110**, 140
Pfeiffer, H. H., Polarisationsmikroskopische Messungen zur Lamellardoppelbrechung lipoidfreier Kernmembranen. R. **110**, 140
Podschus, E., s. Tagung Hannover. T. **111**, 128
Pottinger, D. T., Neue Wege der Druckerei. R. **110**, 148
Powell, R. W., Wirkung von Öl-Oberflächenfilmen auf die Verdunstung von Wasser. R. **111**, 68
Primosigh, J., s. G. Schramm

Queiroz-Lopez, A., s. J. A. Serra

Raether, H., Über die Struktur vergüteter Steinsalzoberflächen. R. **110**, 136
Rainer, H., s. Tagung Graz. T. **111**, 126
Ramisch, W., Mastisol-Ersatz durch Tischlerleim. R. **110**, 149
Ramsauer, R., Physikalische Probleme der Grenzschichtreibung Teil I: Die Zusammenhänge zwischen Reibungsbeiwert und Normallast bei der Grenzschichtreibung. O. **111**, 83. Teil II: Energetische Betrachtungen zur Grenzschichtreibung. O. **111**, 145
Rapatz, F., s. Tagung Graz. T. **111**, 123
Rashevsky, N., Eine Annäherung an die mathematische Biophysik der biologischen Selbstregulation und Zellpolarität. R. **111**, 68
— Weitere Beiträge zur Theorie der Zellpolarität und Selbstregulation. R. **111**, 68
— Einige Bemerkungen über die Chromosomenbewegung während der Zellteilung. R. **111**, 69
— Einige Betrachtungen über mathematische Molekular-Biophysik. R. **111**, 69
— Die Dynamik der Zelleinschnürung während der Teilung. R. **111**, 140
Regener, E., Über das photochemische Klima der Erde. R. **110**, 141
Regler, F., s. Tagung Graz. T. **111**, 126
Reininger, H., Eine kolloidchemische Theorie über anorganische Bindemittel der Formsande. R. **110**, 146
Reuther, H., Über die Beeinflussung der Stabilität von Aerosolen. O. **110**, 221
Richter, A., Verhalten verschiedener Zellwollarten gegen die Formalisierungsreaktion. R. **110**, 149
Richter, E. F., Beitrag zum Kriechstromproblem III. R. **110**, 55
Riezler, W., Einführung in die Kernphysik. B. **111**, 134
Ritzau, G., s. Tagung Graz. T. **111**, 126
Robson, W. D., Vorschritt in der Aluminium-Therapie. R. **110**, 145
Romanoff, A. L., Bioelektrische Potentiale und Lebenstätigkeit des Eies. R. **111**, 137
Römer, E., Spanloses Formen von Vinylharzen. R. **110**, 54
Rose, H., Behandlung von Fremdkörpern, besonders im Auge, nach dem Überzugsprinzip. R. **110**, 143
Roth, H., u. a. s. A. Damboviceanu
Rudolph, W., Fasern von Meerestieren. R. **110**, 139
Ruess, G., Zur Formel des Graphitoxyds. O. **110**, 17
Ruska, H., Der Einfluß der Zerschäumung von Tabakmosaik-Viruslösungen auf die Länge der Virusmoleküle. O. **110**, 97
— Über die Elementarkörper des Virus der Bronchopneumonie der Maus. R. **110**, 49
— und C. Menze, Die Größe von Typhusbakteriophagen nach der Filtrationsendpunktbestimmung und dem elektronenmikroskopischen Bild O. **110**, 103
— Zur Frage der Potenzierung von Bakteriophagenlösungen durch Zerschäumen. O. **110**, 175

Samec, M., und M. Ferlan, Kolloidzustand der Amylose und seine Abhängigkeit von den Elektrolyten. R. **111**, 143
— und M. Ferlan und A. Pajk, Hydrolyse der Reisschalen. R. **111**, 143
Samec, M., Der Einfluß der äußeren Faktoren auf die Wirkung des Enzyms aus Bazillus Mazeran. R. **111**, 218
Samec, M., Isomerie der Amylonektine. R. **111**, 218
Sauerwald, F., s. Tagung Graz. T. **111**, 124
Schaefer, W., Einführung in die Kunststoffchemie XXXVI. R. **110**, 55
Schäfer, K., s. Tagung Stuttgart. T. **111**, 128
Schallbroch, H., und P. v. Doderer, Die Werkstoffeigenschaft: „Zerspanbarkeit" geschichteter Kunstharzpreßstoffe. R. **110**, 54
Scheibe, G., s. Tagung Mosbach. T. **111**, 62
— s. Tagung Stuttgart. T. **111**, 130
Schillinger, A., s. W. Franke
Schleich, E., Über die eutektische Kristallisation. R. **110**, 145
Schmid, G., s. Tagung Stuttgart. T. **111**, 130
— und E. Beutenmüller, Einfluß der Temperatur auf den Abbau von linearen Makromolekülen mit Ultraschall. R. **110**, 138
— E. Beutenmüller und A. Rief, Der Abbau von Fadenmolekülen mit Ultraschall und seine Konzentrationsabhängigkeit. R. **110**, 46
Schmidt, F., s. Tagung Graz. T. **111**, 123
Schmidt, W. J., Zur Optik der Spicula von Doris. R. **110**, 50
Schmidt-La Baume, R., und F. Jäger, Fluoreszenz-Auflicht- und Kapillarmikroskopie als dermatologische Arbeitsmethode. R. **111**, 68
Schmitz-Dumond, O., s. Tagung Hannover. T. **111**, 128
Schneider, E., Über die Bedeutung des Kohlehydrats im Kollagen. R. **111**, 136
Schneider, W., Die Farbenphotographie. R. **111**, 69
Schoeller, J., Beiträge zur Kenntnis des Viskoseverfahrens unter besonderer Berücksichtigung der Filtrierbarkeit der Viskose. R. **110**, 151
Schramm, G., s. Tagung Mosbach. T. **111**, 63
— und J. Primosigh, Die Adsorptionsanalyse der Aminosäuren II. R. **110**, 47
Schreiner, H., s. Tagung Graz. T. **111**, 126
Schröder, W., s. H. Hofmeier
Schröter, H., s. W. Koall
Schuhman, H., Zur Frage der Neuordnung der Typisierung der Preßstoffe. R. **111**, 72
Schultze, R., s. Tagung Hannover. T. **111**, 127

Schulz, G. V., Viskosität und Konstitution. R. **110**, 46
— und E. Husemann, Über eine langperiodische Struktur der Zellulosemoleküle und der aus Zellulose aufgebauten Pflanzenfasern. R. **110**, 138
— Viskosität und Konstitution. R. **110**, 46
— s. Tagung Stuttgart. T. **111**, 130
Schupp, L. R., s. Tagung Stuttgart. T. **111**, 129
Schwab, G. E., Überblick über die Chemie der Sterine und ihre Verbreitung in der Natur. B. **110**, 134
Schwan, H., Sedimentationsbestimmungen durch elektrische Widerstandsmessung. O. **111**, 53
Schwarz, H., Gasaufzehrung und Gasaustausch bei der Messung niedrigster Drucke im Ionisationsmanometer. Eine kritische Untersuchung in H_2, N_2 und Ar. R. **111**, 68
Schwarz, R., Neues aus der Chemie langkettiger Silicium-Verbindungen. R. **110**, 151
Schwarzkopf, P., s. Tagung Graz. T. **111**, 124
Seeger, A., Ersparnisse bei der Kondensat-Entölung mit Aktivkohle. R. **111**, 71
Seelig, R. P., s. Tagung Graz. T. **111**, 126
Seeliger, R., Bemerkung zur Theorie des Kathodenfalls. R. **110**, 47
— s. J. Hunger
Seifriz, W., Die Koagulation von Latex. R. **111**, 70
— Torsion in Protoplasma. R. **111**, 141
— und Fr. Urbach, Physikalische Wirksamkeit und Atmung an Schleimpilzen. R. **111**, 140
— und M. Uraguchi, Die toxischen Wirkungen von Schwermetallen auf Protoplasma. R. **111**, 141
Seith, W., s. Tagung Graz. T. **111**, 124
Seitz, W., Die Thrombose und ihre Behandlung mit Heparin. R. **110**, 143
Serra, A., und A. Queiroz-Lopez, Direkter Nachweis und Lokalisation von basischen Proteinen in den Chromosomen und im Nukleolus. R. **110**, 143
— Direkter Nachweis basischer Proteine in den Chrosomen und im Nukleolus. R. **111**, 69
Serratacô, F. T., s. Tagung Graz. T. **111**, 126
Sheppard, S. E., und A. L. Geddes, Amphipathischer Charakter von Proteinen und gewisser lyophiler Kolloide angezeigt durch Absorptionsspektren von Farbstoffen. R. **110**, 139
Sheppard, S. H., R. H. Lambert und D. Swinehart, Die Adsorption von Gelatine an Silberbromid. R. **110**, 147
Shute, D. H., s. Tagung Graz. T. **111**, 125
Signer, R., Zur Chemie und Kolloid-Chemie des Eiweißes. R. **111**, 135
Silverberg, R. J., Sedimentation des Polyomyelitisvirus durch Zentrifugation. R. **111**, 140
Sindebrand, S. J., s. Tagung Graz. T. **111**, 125
Skaupy, F., s. Tagung Graz. T. **111**, 123, 125
Skita, A., s. Tagung Hannover. T. **111**, 127
Smekal, A., s. Tagung Graz. T. **111**, 125
Spitzy, H., s. Tagung Graz. T. **111**, 126
Springer, A., Zur Temperaturabhängigkeit der Plastizität. R. **110**, 53
v. Stackelberg, M., s. Tagung Hannover. T. **111**, 127
Stanley, W. M., s. M. A. Lauffer **111**, 127
Staudinger, jr., Über natürliche Glykogene. R. **110**, 143
Steinitz, R., s. Tagung Graz. T. **111**, 126
Steinkopff, D., s. L. Hock
Stille, B., Der Einfluß des Gefrierens auf Mikroorganismen. R. **110**, 50
Stöckert, K., s. Tagung Leverkusen. T. **111**, 131
Strang, P. M., Über den Einfluß atmosphärischer Störungen in der Textilfabrikation. R. **110**, 149
Stranski, I., Über die Adsorption an festen Körpern. R. **111**, 66
— s. Tagungen Clausthal-Zellerfeld und Stuttgart. T. **111**, 64, 130
Stranski, I. N., Kondensationsvorgänge aus überhitztem Arsenikdampf. R. **110**, 137
Stuart, H. A., s. Tagung Stuttgart. T. **111**, 128
Stürzer, H., s. Tagung Graz. T. **111**, 126
Sollner, K., s. W. C. Carr
— W. Carr und J. Abrams, Die Struktur der Kollodiummembran und ihr elektrisches Verhalten III—X. R. **110**, 137
Suer, W. J., s. M. H. Fischer
Suhrmann, R., s. Tagung Hannover. T. **111**, 127

Tezak, B., Über den Aggregationscharakter des Maxismus bei der v. Weimarnschen Fällungskurve des Bariumsulfats. R. **111**, 217
Tezak, B., und E. Matijević, Über die Bestimmung der Dimension verschiedener Kationen in wässriger Lösung mittels Koagulationsmessungen der Fällungssysteme des Silberbromids. R. **111**, 136
Thiele, H., Viskosität und Gelbildung der Graphitsäure. O. **111**, 15
— und H. Micke, Über Strukturen in inotropen Gelen. O. **111**, 73
Thum, A., und H. Siegwart, Tiefziehversuche zur Ermittlung der Warmverformbarkeit von Plexiglas M 33. R. **111**, 71
Terres, E., s. Tagung Hannover. T. **111**, 127
Thomson, T. R., s. H. N. Barham
Timmerbeil, H., s. Tagung Graz. T. **111**, 123
Tuckett, R. F., s. E. M. Frith

Ubbelohde, L., s. Tagung Hannover. T. **111**, 127
Überreiter, K., s. Tagung Stuttgart. T. **111**, 130
Ullrich, H., Kältefragen aus der Pflanzenphysiologie. R. **110**, 50
Umstätter, H., Schlüpfrigkeit und Grenzphasenreibung. R. **110**, 150
— Strukturviskosität als Ursache des Schmierwertes. R. **110**, 130
— und H. Flaschka, Strukturmechanik rheonomer Systeme XI. O. **110**, 208
— Strukturmechanik rheonomer Systeme XII. O. **110**, 153
— und I. Hansen-Dannewitz, Strukturmechanik rheonomer Systeme XIII. O. **110**, 211
— H. Flaschka und H. Völker, Strukturmechanik rheonomer Systeme XIV. O. **110**, 214
— s. Tagung Stuttgart. T. **111**, 129
Unruh, C. C., und W. O. Kenyon, Entstehung und Eigenschaften von oxydierten Zellulosen. R. **110**, 149
Uraguchi, M., Rhythmische Banden in Protoplasma. R. **111**, 141
— s. W. Seifriz
Urbach, Fr., s. W. Seifriz
Ursprung, A., und G. Blum, Über die Bedeutung der Wasserstoffionenkonzentration des Osmotikums für die Messung einiger osmotischer Zustandsgrößen. R. **111**, 139
Usteri, E., u. a. s. P. Karrer

Vambersky, A., s. Tagung Graz. T. **111**, 126
Vieweg, R., und Th. Gast, Registrierende Mikrowaage für Diffusionsmessungen an Kunststoffmembranen. R. **111**, 139

— und A. Gottwald, Isolationsvermögen von Kunststoffen. R. **110**, 151
Vogel, W., s. Tagung Clausthal-Zellerfeld. T. **111**, 64

Walter, K., Schlichten und Entschlichten. R. **111**, 70
Wanjek, H., Die Verhütung der Staublungenerkrankungen, insbesondere der Silikose. R. **111**, 69
Watson, R. W., Der Mechanismus der Verlängerung an den Palisadenzellen. R. **111**, 139
Wegler, R., s. Tagung Hannover. T. **111**, 127
Weibke, R., und O. Kubaschewski, Thermochemie der Legierungen. B. **110**, 56
Weigel, W., Prüfung der Haftfestigkeit der Schichten von Schichtpreßstoffen. R. **110**, 54
Weil, K., und W. Kuhn, Untersuchungen über den optischen Reinheitsgrad von Aminosäuren in natürlichen Eiweiß-Stoffen. R. **111**, 136
Weil, L., s. Tagung Graz. T. **111**, 125
Weis, W. u. a. s. O. Hoffmann-Ostenhof
Weitz, E., s. Tagung Stuttgart. T. **111**, 128
Wekua, K., und F. Wachholtz, Über die Porenbildung in Chlorkautschukanstrichen. O. **110**, 183
Wennusch, A., Das erste Auftreten von Nikotin in den keimenden Tabaksamen. R. **110**, 50
Werner, W., und A. Nielsen, Großzahlforschung in der Kunststofftechnik. I. u. II. Teil. R. **110**, 55
Wick, G., und A. Kittler, Die Herstellung von Formteilen aus tablettiertem Igelit PCU. R. **111**, 72
Wiedemann, E., Elektrophoreseversuche an Serum und Plasma. R. **110**, 141
Wieland, Ch., Abtrennung der basischen Aminosäuren durch Adsorption an Wofatit C. R. **110**, 247
Wiley, F. E., Umwandlungstemperatur und Ausdehnungskoeffizient von Kunstharzen. R. **110**, 152
Wildshut, A. J., Verhältnis von Kristallinem zu amorphen Komponenten in gedehntem vulkanisierten Kautschuk. R. **110**, 148
Wilms, H., s. Tagung Hannover. T. **111**, 127
Wilsdorf, H., s. Tagung Clausthal-Zellerfeld. T. **111**, 64
Wilsing, H., s. Tagung Stuttgart. T. **111**, 129
Winer, B. J., und A. R. Moore, Reaktion des Plasmodium von Physarum polycephalum auf physiko-chemische Milieuänderungen. R. **111**, 141
Winzler, R. J. und E. R. Meserve, Spektrophotometrische Bestimmung kleiner Cholinmengen. R. **111**, 218
Wittfloht, A. M., Kunststofftechnisches Wörterbuch. B. **111**, 133
Witzinger-Aust, R., s. Tagung Hannover. T. **111**, 127
Wöhlisch, E., Über die Alkalireaktivierung des Methathrombins. R. **110**, 142
Wolf, K. L., s. Tagung Stuttgart. T. **111**, 130
Wolff, G., s. Tagung Stuttgart, T. **111**, 130
Wultsch, F., Mangan im Zellstoff und dessen Einfluß auf die Vorreife bei der Viskoseherstellung. R. **110**, 248
Würstlin, F., Dielektrische Messung der Kettenbeweglichkeit von linearen hochmolekularen Substanzen. O. **110**, 71
Würtz, K., s. Tagung Mosbach. T. **111**, 60

Zahabi, H., s. Tagung Graz. T. **111**, 126
Zahn, H., Beitrag zur Stereochemie des Kollagens. O. **111**, 96
— und W. Lautsch, Röntgenstrukturuntersuchungen an Ligninen. O. **110**, 82
Zerban, K., s. W. Diemair
Ziegler, K., s. Tagung Hannover. T. **111**, 127
Ziegler, W., s. Tagung Leverkusen. T. **111**, 132
Zobell, Cl. E., Die Rolle der Bakterien in der Bildung und Umbildung der Petroleum-Kohlenwasserstoffe. R. **111**, 140

Sach-Register

zur Kolloid-Zeitschrift, Bd. 110 und 111

(1945 bis 1948)

O. = Originalarbeit, R. = Referat, B. = Bücherbesprechung, S. = Sammelbericht, T. = Tagungsbericht.
Die erste, fette, Zahl zeigt den Band (**110** oder **111**) an, die zweite die Seitenzahl.

Abreißformen für Außen- und Innenspritzung, Gastrow. R. **110**, 55
Acetylcholin, Cholin, Epinephrin und Benzedrin, Elektrische Wirksamkeit von —, Beutner und Barnes. R. **111**, 141
Adsorption, die Anwendung verschiedener — zur Erkennung, Bestimmung und Reinigung organischer, meist stark wirkender Verbindungen, Fischer und Iwanoff. R. **110**, 47
— als Ursache der schwimmenden Tropfen, Benedicks u. a. R. **111**, 66
— an festen Körpern, Stranski. R. **111**, 66
— an Wofatit C, zur Abtrennung der basischen Aminosäuren, Wieland. R. **110**, 247
— Die Bedeutung der Austausch- — für das biochemische Geschehen, Bersin, R. **110**, 137
— von Aminionen an kolloidem Silberjodid, Bodforss. R. **110**, 137
— von Gasen und Dämpfen in Laboratorium und Technik, Bratzler. B. **110**, 136
— von Gelatine an Silberbromid, Sheppard, Lambert und Swinehart. R. **110**, 147
Aerosole, Beeinflussung der Stabilität von —, Reuther. O. **110**, 221
Aktivkohle, Ersparnisse bei der Kondensat-Entölung mit —, Seeger. R. **111**, 71
Aluminium-Oxyde, Über aktive γ-—, Fricke. R. **110**, 140
Aluminium-Therapie bei Silikose, Bamberger. R. **110**, 145
— Vorschritt in der —, Robson. R. **110**, 145

Aluminium- und Zinklegierungen, Kavitationsuntersuchungen an —, Novotny. R. **110**, 145
Alveolarepithelien, Reaktionsfähigkeit der — und Lungenödem, v. Hayek. R. **111**, 139
Aminosäuren, Die Adsorptionsanalyse der —, II., Schramm und Primosigh. R. **110**, 47
— Untersuchungen über den optischen Reinheitsgrad von — in natürlichen Eiweiß-Stoffen, Weil und Kuhn. R. **111**, 136
Amylopektine, Isomerie der —, Samec. R **111**, 218
Amylose, Kolloidzustand der — und seine Abhängigkeit von den Elektrolyten, Samec und Ferlan. R. **111**, 143
Anorganische Chemie, Ergebnisse und Probleme der modernen —, Emeleus und Anderson. B. **110**, 244
Anthokyanophoren, Beobachtungen über die — des Rotkohls, Vavarger. R. **110**, 48
Arsenikdampf, Kondensationsvorgänge aus überhitztem —, Stranski. R. **110**, 137
Aschengehalt und Ultraviolettabsorption, Korrelation zwischen — bei verschiedenen Zellbestandteilen, Engström. R. **110**, 50
Askorbinsäureoxydase, Kenntnis der — I., Diemair und Zerban. R. **110**, 50
Äthanolamine, über Koordinationsverbindungen der — und Äthyl- — sowie die Gerbwirkung von —-Chromkomplexen, Brintzinger und Hesse. R. **111**, 70
Atmung und Arbeit in Pflanzen, Alvik. R. **111**, 138
Aufgaben des 20. Jahrhunderts, Neergaard †. B. **110**, 133
Austauschadsorption, Die Bedeutung der — für das biochemische Geschehen, Bersin. R. **110**, 137

Bakterien, über die Adsorption von Metallkolloiden an —, Jakob und Mahl. O. **110**, 42
— zum Stoffwechsel der säurefesten —, Franke und Schullinger. R. **110**, 49
Bakterieneiweiß und Bakterientoxin, Abwehrfermentreaktionen gegen —, Merten. R. **110**, 142
Bakteriophagenlösungen, Potenzierung durch Zerschäumen von, Ruska. O. **110**, 175
Bariumsulfat, über den Aggregationscharakter des Maxismus bei der v. Weimarnschen Fällungskurve der —, Tezak. R. **111**, 217
Bindemittel, anorganische, eine kolloidchemische Theorie über — der Formsande, Reininger. R. **110**, 146
— mineralogische, über die Entwicklung der — für das Bauwesen, Graf. R. **110**, 146
Biophysik, einige Betrachtungen über mathematische Molekular- —, Rashevsky. R. **111**, 69
Blut, Konservierung des — und Blutersatzmittel, Bagdassarow. R. **110**, 142
Blutgerinnung, Über die Natur der bei der — wirksamen Kräfte, Mommaerts. R. **110**, 143
Blutgerinnungshemmende Stoffe II, Karrer, Usteri und Camerino. R. **110**, 50
Blutkörperchensenkung, Die Wirkung von Thrombin auf die —, Knüchel. R. **111**, 138
Buchen-Sulfitzellulose, über die morphologisch bedingte Verschiedenheit der Reaktionsfähigkeit technischer —, Klauditz und Stegmann. R. **111**, 70

C, siehe auch bei Z

Cancerogene Wirkung, Beziehungen zwischen Konstitution und — aromatischer Kohlenwasserstoffe, Lettré. R. **110**, 50
Chlorkautschukanstriche, über die Porenbildung in —, Wekua und Wachholtz. O. **110**, 183
Cholinmengen, spektrophotometrische Bestimmung kleiner —, Winzler und Meserve. R. **111**, 218
Chromosomen, ein wirksames Mittel zur Erzeugung klebriger —, Östergren. R. **111**, 137
Chromosomenbewegung während der Zellteilung, einige Bemerkungen über die —, Rashevsky. R. **111**, 69
Chromosomen von Ascaris megalocephala nach Röntgenbestrahlung, das Verhalten der —, Bauer, Le Calvez. R. **110**, 143
Cristobalit, röntgengraphischer Nachweis kristalliner Zwischenzustände bei der Bildung von — beim Erhitzen, Endell. O. **111**, 19
Cystein-Cystin-Bestimmung mit Phosphor-18 — Wolframsäure im lichtelektrischen Kolorimeter nach Havemann, Hanson. R **110**, 140

Dampfzuführungsorgane, bewegliche — im Presserei-Betrieb, Flachmann. R. **110**, 55
Dextran, Untersuchungen über — und sein Verhalten bei parenteraler Zufuhr, I, Grönwall und Ingelman. R. **110**, 49
Diabetes-Problem, Möllerström. B. **110**, 245
Diatomeen, Austrocknungserscheinungen und Kohäsionsbewegungen bei —, Küster, R. **110**, 150
Dielektrische Messung der Kettenbeweglichkeit von linearen hochmolekularen Substanzen, Würstlin. O. **110**, 71
Diffusionskräfte, eine kinetische Theorie der — sich verwandelnder Systeme, Landahl. R. **111**, 68
Diffusionsprobleme, über die Lösung von — durch die Binomialkoeffizienten, Dobrowsky. O. **110**, 34
Diffusionspotentiale in Modellen und in lebenden Zellen, Osterhout. R. **110**, 144
Dipeptidasen, l- und d- —, Merten. R. **111**, 142
Druckerei, Neue Wege der —, Pottinger. R. **110**, 148

Eialbumin, Denaturierung in — mit Harnstoff, Strahlung und Hitze, Clark. R. **110**, 140
Ei, bioelektrische Potentiale und Lebenstätigkeit des —, Romanoff. R. **111**, 137
—, ein Ausdruck für den Elastizitätsgrad eines — nach künstlicher Deformation, Landahl. R. **111**, 140
Einwanderungsgeschwindigkeit von Fremdionen in Kunststoffe, Houwink. R. **111**, 71
Eisenoxydpigmente, Röntgenuntersuchungen über die Farbänderungen von —, Birnbaum, Cohen u. a. R. **110**, 140
Eisentherapie und ihre Grundlagen, Heilmeyer. B. **110**, 246
Eiweiß, zur Chemie und Kolloid-Chemie des —, Signer. R. **111**, 135
Eiweißkörper, physikalische Chemie und Kolloidchemie der — unter besonderer Berücksichtigung des Kollagens, Küntzel. RR. **110**, 148
Eiweiß-Moleküle, Jordan. B. **111**, 65

Eiweißnachweis, zur Frage des postmortalen — im Bowmannschen Kapselraum der Niere, Fahr. R. **111**, 69
Elektrometrische Maßanalyse. (potentiometrische), Müller. B. **110**, 56
Elektrizität im Nervensystem, der Ursprung von —, Beutner und Barnes. R. **111**, 137
Elektrophoreseversuche an Serum und Plasma, Wiedemann, R. **110**, 141
Elektronenmikroskop, über eine neue Einrichtung am Universal-— zur fast vollständigen Vermeidung der thermischen Objektbelastung, v. Ardenne. O. **111**, 22
Energiewanderung und Fluoreszenz, Förster. R. **110**, 139
Enzym, der Einfluß der äußeren Faktoren auf die Wirkung des — aus Bazillus Mazerans, Samec. R. **111**, 218
Eutektische Kristallisation, über die —, Schleich. R. **110**, 145

Fadenmoleküle, einige Eigenschaften gelöster —. Münster. O. **110**, 200
Farbenphotographie, Schneider. R. **111**, 69
Farbstoffbewegungen, kapillare —, Liesegang. R. **111**, 217
Farbstoffe, Teilchengröße saurer — und ihr Diffusionsvermögen in lebenden Zellen, Gordon und Chambers. R. **110**, 151
Faseraufbau, theoretische Grundlagen für die Anwendung von Röntgenstrahlen beim Studium des —, Dierkes. R. **110**, 247
Fasern, über den Bau natürlicher — und ihre Quellungseigenschaften, Lauer. R. **111**, 217
Fasern von Meerestieren, Rudolph, R. **110**, 139
Fasern, welcher strukturelle Aufbau der Gespinst-— wird den Vorgängen während der Veredlung am besten gerecht, Haller. R. **111**, 70
Fermente, der Einfluß des Gefrierens auf die Wirksamkeit von —, Kiermeier. R. **111**, 142
Fettemulsionen, die Redoxpotentiale von — unter Lichtwirkung, Fleet. R. **111**, 68
Fettöle, Wachse, Harze und ihre Verarbeitung, Kadmer-Pattensen. B. **111**, 65
Fettversorgung und Fettforschung, Kaufmann. R. **110**, 54
Fließeigenschaften hochviskoser Lösungen von langen Molekülen, Garner und Nissen. R. **110**, 139
Flotationsversuche mit Fettsäuren und α-Oxyfettsäuren als Sammler, Erlenmayer u. a. R. **111**, 67
Flüchtige Phase, die osmotische und zeolithische Bindung der —, Gruner. O. **111**, 31
Fluoreszenz-Auflicht und Kapillarmikroskopie als dermatologische Arbeitsmethode, Schmidt-La Baume u. a. R. **111**, 68
Formaldehyd und Glykokoll, Reaktion zwischen — in einem Absorbatimpfstoff, Hobohm. R. **110**, 142
Fremdkörper, besonders im Auge, Behandlung von — nach dem Überzugsprinzip, Rose. R. **110**, 143

Gasaufzehrung und Gasaustausch bei der Messung niedrigster Drucke im Ionisationsmanometer, Schwarz. R. **111**, 68
Gelatine, photographische, Verfahren zur Kennzeichnung von — —, I. u. II. Teil, Ammann-Brass. O. **110**, 105, 161
Gerbmittel, Dialkylaminmethyle, Tetraalkylaminmethylendiamine und Alkyloxazolidine als Gelatinehärtungs- und —, Brintzinger und Hesse. O. **111**, 156
Glas, Strukturchemie des —, Dietzel. R. **110**, 146
— Über die Reflektion weißen Lichtes an mit mehreren dünnen Schichten bedecktem —, Brauer. O. **110**, 93 Berichtigung **111**, 132
Gläser, Notizen über die Optik organischer —, Boutry. R. **110**, 54, 151
Glykogene, über natürliche, Staudinger, jr. R. **110**, 143
Graphitsäure, Viskosität und Gelbildung der —, Thiele. O. **111**, 15
Graphitoxyd, zur Formel des —, Ruess. O. **110**, 17
Grenzflächenenergie, Schleiffestigkeit und — fester Stoffe, v. Engelhardt. R. **110**, 149
Grenzflächenspannung bei hohen Temperaturen und Drucken, Hauser. R. **111**, 136
Grenzphasenreibung, Schlüpfrigkeit und —, Umstätter. R. **110**, 150
Grenzschichtreibung, Physikalische Probleme der —. Teil I: Die Zusammenhänge zwischen Reibungsbeiwert und Normallast bei der —. Ramsauer. O. **111**, 83. Teil II: Energetische Betrachtungen zur —, Ramsauer. O. **111**, 145

Hämoglobin, die Reduktion des —, Kiese. R. **111**, 142
— spezifische Affinität zum Sauerstoff des — von Elasmobranchiern und Schildkröten, McCutcheon. R. **111**, 137
Hefe-Fermentation, Natur des Kationenaustausches während kurzfristiger —, Conway und O'Malley. R. **111**, 138
Hemizellulose und ihre Verwertung, Jayme. R. **110**, 53
Heparinkomplement, über — und eine Methode seiner vergleichenden Bestimmung im Blute, Dykerhoff und Marx. R. **111**, 138
Hochmolekulare Lösungen, Thermodynamik und Statistik —. I. und II., Münster. S. **110**, 58; **111**, 190
Hochpolymere, Einfluß adsorbierter Gase auf die Wasserstoffionenkonzentration gefrorener und getauter Lösungen synthetischer —, Holzapfel und Nord. R. **111**, 68
Holzfurnierschnitzel-Preßmasse, Koall und Schröter. R. **110**, 55
Hormone, kolloide Elektrolyte und —, Albers. B. **110**, 246
Huminsäuren, die Bodenkörperregel bei — aus Moorböden, Frömel. O. **111**, 166
— vergleichende Untersuchungen einiger kolloider Eigenschaften von natürlichen — und synthetischen Melanoidinen, Enders, Tschapek und Glawe. O. **110**, 240
Humusbestandteile, Röntgengraphische Untersuchungen über die Wasserbindungsverhältnisse der — Lignin, Huminsäure und Kalziumhumat, Jodl. R. **110**, 48
Hyaluronsäure, über die enzymatische Spaltung der —. I. Mittlg.: Spaltung durch Mucopolysaccharase aus Säugerhoden. II. Mittlg.: Abbau zu Monosacchariden, Hahn. R. **111**, 142

Hydrodynamik, kapillare — an löslichen Flüssigkeitspaaren „negativer Grenzflächenspannung", Jebsen-Marwedel. O. **111**, 46
— zweidimensionale —, Liesegang. R. **110**, 247

Igelit PCU, die Herstellung von Formteilen aus tablettiertem —, Wick und Kittler. R. **111**, 72
Insektentötende Stoffe, über Konstitution und toxische Wirkung von natürlichen und neuen — —, Läuger, Martin und Müller. R. **110**, 248
Isotopenanreicherung, durch Diffusion von Kupfer in Silbersulfid, Klemm. R. **111**, 68

Kaliumeffekt, Ein Modell des —, Osterhout. R. **110**, 144
Kaliummetaphosphate, Dispersitätsmessungen an hochmolekularen —, Malmgreen und Lamm. R. **110**, 46
Kältebeständigkeit, ein neues Verfahren zur Ermittlung der — von Teilen aus Weichgummi, Arngeneyndt und Kesternich. R. **110**, 53
Kältefragen aus der Pflanzenphysiologie, Ullrich. R. **110**, 50
Kälteschäden, medikamentöse Beeinflussung von —, Jarisch. R. **110**, 51
Kapillarmembran, die Veränderungen der — der Lunge bei Herzfehlern, Moell. R. **110**, 51
Kasein mit Formaldehyd, die Umsetzung des —, Nitzmann und Hadern. R. **111**, 71
Kathodenfall, Bemerkung zur Theorie des —, Seeliger. R. **110**, 47
Kautschuk als plastisch-elastisches System, Jenckel. R. **111**, 70
— Methode zur Sichtbarmachung der Vulkanisations-Reaktion im —, Kruse. O. **111**, 100
— und verwandte Stoffe, die Molekulargewichte von —, Gee. R. **110**, 248
— Verhältnis von Kristallinem zu amorphen Komponenten in gedehntem, vulkanisierten —, Wildshut. R. **110**, 148
Kautschuke, Durchlässigkeit verschiedener — für Gase, van Amerongen. R. **110**, 148
Kautschuk-Füllstoffe, Esch. R. **110**, 55
Keratinabbauprodukte (Keratose), Verdaulichkeit und Fütterungswert hochmolekularer —, Hanson. R. **111**, 138
Kernphysik, Einführung in die —, Riezler. B. **111**, 134
Kodak-Veröffentlichung: Abridged Scientific Publications from the Kodak Research Laboratories, Eastman Kodak Co. B. **110**, 245
Kohlehydrat im Kollagen, über die Bedeutung des —, Schneider. R. **111**, 136
Kollagen, physikalische Chemie und Kolloidchemie der Eiweißkörper unter besonderer Berücksichtigung des —, Küntzel. R. **110**, 148
Kollodiummembran und ihr elektrisches Verhalten. III.—X. Teil, Sollner, Carr und Abrams. R. **110**, 137
— und ihr elektrisches Verhalten. XI. und XII., Carr und Sollner. R. **110**, 138
Kolloid-Chemie, Colloid Chemistry, Alexander. B. **110**, 136
Kolloidchemisches Taschenbuch, Kuhn. B. **111**, 133
Kolloid-Fibel für Mediziner, Liesegang. B. **110**, 56
Kolloid-Wissenschaft, Colloidal Phenomena, an Indroduction to the Science of Colloids, Hauser. B **110**, 133
— Advances in Colloid Science. Bd. I, Kraemer, Bartell und Kistler; Bd. II, Mark und Whitby. B. **110**, 135
Kolorimetrische Analyse mit besonderer Berücksichtigung der nichtelektrischen Kolorimetrie, Lange. B. **111**, 216
Kondensatentölung mit Aktivkohle, Ersparnisse bei der —, Seeger. R. **111**, 71
Konservierung des Blutes und Blutersatzmittel, Bagdassarow. R. **110**, 142
Konstitution der Netzmittel und ihrer Wirksamkeit, Zusammenhänge zwischen —, Götte. R. **111**, 71
Kriechstromproblem, Beitrag zum —. III., Richter. R. **110**, 55
Kristalle, zum Gefügeaufbau der Real-—, Graf. R. **110**, 141
Kristallisation, Rhythmische — beim Gefrieren von Wasser, Breitner. O. **111**, 80
— über die eutektische —, Schleich. R. **110**, 145
Kunstharze, Umwandlungstemperatur und Ausdehnungskoeffizient von —, Wiley. R. **110**, 152
Kunstharzlackdrähte, die Einwirkung von Lösungsmitteln und Tränklacken auf —, Greulich. R. **111**, 71
Kunstharzpreßstoffe, Die Werkstoffeigenschaft: „Zerspanbarkeit" geschichteter —, Schallbroch und v. Doderer. R. **110**, 54
Kunststoffchemie, Einführung in die —. XXXVI., Schaefer. R. **110**, 55
Kunststoffe, Halogenbestimmung in chlorhaltigen —, Hofmeier und Schröder. R. **110**, 55
— Isolationsvermögen von —, Vieweg und Gottwald. R. **110**, 151
— organische, Prüfungen von — in Wärme- und Kälteschränken. Temperaturstufen, Hofmeier. R. **111**, 71
— Systematik der —, Lepsius. R. **111**, 71
— über die Einwanderungsgeschwindigkeit von Fremdionen in —, Houwink. R. **111**, 71
— VDCh-Richtlinien zur Prüfung von —. Prüfverfahren für Vinylchloridpolymerisate für — (Entwürfe), Nowak. R. **110**, 152
Kunststoffmembranen, registrierende Mikrowaage für Diffusionsmessungen an —, Vieweg und Gast. R. **111**, 139
Kunststoffrohstoffe, Prüfverfahren für — und -fertigerzeugnisse, Nowak und Esch. R. **110**, 54
Kunststofftechnik, Großzahlforschung in der —. I. und II. Teil. Werner und Nielsen. R. **110**, 55
Kunststofftechnisches Wörterbuch, Wittfloht. B. **111**, 133

Langkettige Molekeln, über den Abbau von —, Jellinek. R. **111**, 72
Lamellardoppelbrechung, Polarisationsmikroskopische Messungen zur — lipoidfreier Kernmembranen, Pfeiffer. R. **110**, 140
Latex, Koagulation von —, Seifriz. R. **111**, 70
Legierungen, Thermochemie der —, Weibke und Kubaschewski. B. **110**, 56
Liesegang, Raphael Eduard, † (Nachruf), Hock, L. (Herausgeber), und Steinkopff, D. (Verleger, der Kolloid-Zeitschrift. O. **110**, 57
Lignine, Röntgenstrukturuntersuchungen an —, Zahn und Lautsch. O. **110**, 82
Lösungsmechanik, qualitative —, Jebsen-Marwedel. R. **110**, 145

Lyogele, Ultramikroskopie, von —, Hauser und le Beau. O. **110**, 78

Makromolekeln, gelöste, Molekulargewicht und Form von —, Campbell und Johnson. R. **110**, 247
Malachitgrün, Liesegang. R. **110**, 150
Mastisol-Ersatz durch Tischlerleim, Ramisch. R. **110**, 149
Mathematische Biophysik der biologischen Selbstregulation und Zellpolarität, Rashevsky. R. **111**, 68
— Molekular-Biophysik, einige Betrachtungen über —, Rashevsky. R. **111**, 69
Metachromasie von Basenfarbstoffen, Michaelis und Granick. R. **110**, 140
Metallflächen, Untersuchung elektrolytisch-polierter — mittels Elektroneninterferenzen, Kranert, Leise und Raether. R. **110**, 47
Metathrombin, Alkalireaktivierung des —, Wöhlisch. R. **110**, 142
Methämoglobinbildung, in-vitro-Versuche über die — durch Chinonderivate, Hoffmann-Ostenhof, Weis und Kraupp. R. **111**, 137
Mikrodissektion von Papierbreifasern. Hock u. a. R. **111**, 67
Mikroorganismen, Der Einfluß des Gefrierens, Stille. R. **110**, 50
Mineralien, Tabellen zum Bestimmen von — nach äußeren Kennzeichen, Kleber. B. **111**, 216
Mineralöl in der Spinnerei und Weberei, Bulwer. R. **110**, 248
Molekulargewichtsbestimmung hochmolekularer Substanzen nach der Methode der longitudinalen Streuung in trüben Medien, Lepeschkin. O. **110**, 89
Muskelstreifungen, vergleichende Morphologie der — und periodischer Niederschläge in Kapillarröhren, Carvey. R. **111**, 141
Myxomyceten, die Gefrierpunkte lebender und toter —, Gehenio. R. **111**, 141

Netzmittel, Zusammenhänge zwischen Konstitution der — und ihrer Wirksamkeit, Götte. R. **111**, 71
Nickelhydroxyd, kolloides, Berger. Berichtigung zu **103**, 185/1943. — **110**, 132
Nikotin, das erste Auftreten von — in den keimenden Tabaksamen, Wennusch. R. **110**, 50
Nukleinsäuren bei Zellteilungen ‚Struktur der —, Gulland, Baker und Jordan. R. **110**, 50

Oberflächenstruktur des Wassers und Oberflächenphänomene, Guastalla. R. **111**, 66
Öl-Oberflächenfilme, Wirkung von — auf die Verdunstung von Wasser, Powell. R. **111**, 68
Öl und Papier. II., Liesegang. R. **110**, 47
Organische Chemie, Lehrbuch der —, Langenbeck. B. **111**, 135
— theoretische Grundlagen der — Hückel. B. **110**, 56
Osmotische und zeolithische Bindung der flüchtigen Phase, Gruner. O. **111**, 31
Osmotischer Druck und Molekulargewicht hochpolymerer Lösungen, Hoff. R. **111**, 135
Osmotisches System, Veränderungen in einem — während Gefrierens, Galos. R. **111**, 67
Osmotische Zustandsgrößen, über die Bedeutung der Wasserstoffionenkonzentration des Osmotikums für die Messung einiger —, Ursprung und Blum. R. **111**, 139

Palisadenzellen, der Mechanismus der Verlängerung an den —, Watson. R. **111**, 139
Paramäzien tötende Substanz, experimentelle Untersuchungen über das Wesen der in Normalserum vorkommenden —, Knüchel. R. **111**, 141
Pathologie der Staubeinatmungskrankheiten, Boemke. R. **110**, 144
Penicillin, ein kolloider Elektrolyt, Hauser. O. **111**, 103
— kolloides, Chow und Mekel. R. **110**, 144
Pepdidasen, l- und d-— in den Formelementen des menschlichen und tierischen Blutes, Merten. R. **110**, 142
Petroleum-Kohlenwasserstoffe, die Rolle der Bakterien in der Bildung und Umbildung der —, Zobell. R. **111**, 140
Phasengrenzpotentiale: elektrische Potentiale durch biologische Farbstoffe an Ölphasengrenzen, Barnes. R. **111**, 67
Photochemisches Klima der Erde, Regener. R. **110**, 141
Photographische Emulsionen, Eigenschaften äußerst feinzeichnender — bei Elektronenbestrahlung, Kopp. R. **110**, 147
Photographisches latentes Bild, Huggins. R. **110**, 147
Photographische Entwicklung als eine katalysierte heterogene Reaktion, James. R. **110**, 147
Photographische Entwicklung, der Ladungseffekt bei der —. Rolle der Gelatine, James. R. **110**, 147
Physikalisches Anfänger-Praktikum, Anweisungen zum —, Czerny. B. **111**, 66
Physikalische Untersuchungen, technische Kunstgriffe bei —, v. Angerer. B. **110**, 56
Plasmodium von Physarum polycephalum, Reaktion des — auf physiko-chemische Milieuänderungen, Winer und Moore. R. **111**, 141
Plastizität, zur Temperaturabhängigkeit der —, Springer. R. **110**, 53
Plexiglas M 33, Tiefziehversuche zur Ermittlung der Warmverformbarkeit von —, Thum und Siegwart. R. **111**, 71
Polyamide, das Verhalten beim Färben der —, Elöd und Schachowsky. R. **110**, 248
Polymere, das Schmelzen kristalliner —, Frith und Tuckett. R. **111**, 144
Polymerisationsreaktionen, die Kinetik von —, Gee und Melville. R. **111**, 144
— Untersuchung der — mit Hilfe der Molekulargewichtsverteilungskurve, Heringtón. R. **111**, 144
Polystyrole, chemische Molekülgrößenbestimmung bei —, Kern und Kämmerer. R. **111**, 72
Polystyrol für elektrostatische Versuche, Flammersfeld. R. **111**, 136
Polyvinylchlorid-Kunststoff, Eigenschaften von —, Buchmann. B. **111**, 65
Postmortaler Eiweißnachweis im Bowmannschen Kapselraum der Niere, Fahr. R. **111**, 69
Preßstoffe, zur Frage der Neuordnung der Typisierung der —, Schuhmann. R. **111**, 72
Preßstofflager, Versuchsmaschine zur Untersuchung von —, Conradt. R. **110**, 54
Proteinabkömmlinge beim Färben, die Wirkung von —, Gerstner. R. **110**, 147

Proteine, neue Methoden bei der Untersuchung der — und der Wärmewirkung auf dieselben, Lepeschkin. O. **111**, 107
— amphipathischer Charakter von — und gewisser lyophiler Kolloide angezeigt durch Absorptionsspektren von Farbstoffen, Sheppard und Geddes. R. **110**, 139
Proteine, basische, in den Chromosomen und im Nukleolus, Serra und Queiroz-Lopez. R. **111**, 69; **110**, 143
Protoplasma, rhythmische Banden in —, Uraguchi. R. **111**, 141
— physiko-chemischer Zustand des —, Fischer und Suer. R. **110**, 143
— Torsion in —, Seifriz. R. **111**, 141
— Wirkung eiweißdissoziierender Agentien auf die Strukturviskosität des —, Northen. R. **111**, 140
— Wirkung von Röntgenstrahlen auf die Strukturviskosität des —, Northen und MacVicar. R. **111**, 140
Physikalisches Anfänger-Praktikum, Anweisungen zum —, Czerny. B. **111**, 66

Radioaktive Atomarten, das Arbeiten mit —, Hahn. R. **110**, 141
Raumbeanspruchung von Flüssigkeiten und Flüssigkeitsgemischen, Randbedingte Kugelpackungen und Modellversuche zur —, Harms und Klapproth. R. **110**, 46
Realkristalle, zum Gefügeaufbau der —, Graf. R. **110**, 141
Redoxpotentiale von Fettemulsionen unter Lichtwirkung, van Fleet. R. **111**, 68
Reisschalen, Hydrolyse der —, Samec, Ferlan und Pajk. R. **111**, 143
Relatin bzw. Tylose, über den Nachweis von —, Hintermeier. R. **111**, 136
Rheonome Systeme; Strukturmechanik, XI Umstätter und Flaschka. O. **110**, 208; XII Umstätter. O. **110**, 153; XIII Umstätter und Hansen-Dannewitz. O. **110**, 211; XIV Umstätter, Flaschka und Völker. O. 110, 214
Rhythmik anorganischer Systeme, Erregbarkeit und —, Bonhoeffer. R. **110**, 145
Rhythmische Entmischung, Kutzelnigg. O. **111**, 82
Russe, lichtmikroskopische Messung der Teilchengröße von Gummi-—, Kruse. O. **110**, 125

Sammelbericht über französische Arbeiten auf dem Gebiet der Kolloide zwischen 1940 und 1947, Joly. S. **111**, 207
Sauerstoff, magnetische Eigenschaften des an Aktivkohle adsorbierten —, Courty. R. **111**, 135
Schichtpreßstoffe, Prüfung der Haftfestigkeit der Schichten von —, Weigel. R. **110**, 54
Schlamm und Wasser in Seen, Austausch zwischen — Mortimer. R. **110**, 141
Schleimpilze, physikalische Wirksamkeit und Atmung an —, Seifriz und Urbach. R. **111**, 140
Schlichten und Entschlichten, Walter. R. **111**, 70
Schwefelkristalle in Blaualgen, Lanz. R. **110**, 48
Schwermetalle, die toxischen Wirkungen von — auf Protoplasma, Seifriz und Uraguchi. R. **111**, 141
Sedimentationsbestimmungen durch elektrische Widerstandsmessung, Schwan. O. **111**, 53
Sedimentation in der Winkel-Zentrifuge, Pikkels. R. **110**, 140
Sedimentvolumen, über das — und die Quellung von Bentonit, Hofmann, Hausdorf. O. **110**, 1
Sekretion, einige Ausblicke auf —, Osterhout. R. **110**, 144
Serumalbumin, antigene Eigenschaften des negativen und regenerierten — des Pferdes, Neurath, Erickson und Cooper. R. **110**, 51
Serumeiweißkörper, über die Gelbildung von — durch galvanischen Strom, Fiala. R. **111**, 138
Silberbromid, über die Bestimmung der Dimension verschiedener Kationen in wässeriger Lösung mittels Koagulationsmessungen der Fällungssysteme des —, Težak und Matijević. R. **111**, 136
Silicium, Chemie des Elements —, Hauser. R. **111**, 135
Silicium-Verbindungen, Neues aus der Chemie langkettiger —, Schwarz. R. **110**, 151
Silikone, Escales. R. **110**, 151
Silikose, die Verhütung der Staublungenerkrankungen, insbesondere der —, Wanjek. R. **111**, 69
Sorption von Kalkverbindungen im Boden, Untersuchungen über die —, Michael und Ossenberg. R. **110**, 141
Spicula von Doris, zur Optik der —, Schmidt. R. **110**, 50
Spinnprozeß: Die mechanischen Vorgänge beim — des Kupferkunstseide-Streckspinnverfahrens. I. Teil, Elsaesser. O. **111**, 174
Spritzgußformen für rohrförmige Teile, Gastrow. R. **110**, 54
Stabilität von Kolloiden, die Wirkung von Thrombin auf die —, Knüchel. R. **111**, 141
Stärkehydrolysate, Entfärbung mit Kunstharzen, Kröner und Hönsch. O. **110**, 178
Staubeinatmungskrankheiten, zur Pathologie der —, Boemke. R. **110**, 144
Staublungenerkrankung, die Verhütung der —, insbesondere der Silikose, Wanjek. R. **111**, 69
Stereochemie des Kollagens, Beitrag zur —, Zahn. O. **111**, 96
Sterine und ihre Verbreitung in der Natur, Überblick über die Chemie der —, Schwab. B. **110**, 134
Stoffe, Viskositätsprobleme bei hochpolymeren —, Patat. R. **111**, 217
Stoffwechselprobleme, Achelis. R. **110**, 51
Strukturchemie des Glases, Dietzel. R. **110**, 146
Strukturen in inotropen Gelen, Thiele und Micke. O. **111**, 73
Struktur vergüteter Steinsalzoberflächen, Raether. R. **110**, 136
Strukturviskosität als Ursache des Schmierwertes, Umstätter. R. **110**, 150
Styrol, Emulsions-Polymerisation von —, Hauser und Perry. R. **111**, 144

Tagungsberichte
Deutsche Physikalische Gesellschaft in der britischen Zone e. V., Tagung vom 9.—11. September 1948 in Clausthal-Zellerfeld, Müller. T. **111**, 63
Erste internationale pulvermetallurgische Tagung in Graz. Nach Selbstberichten zusammengestellt, Naeser. T. **111**, 123

Bericht über die Hauptversammlung der Gesellschaft Deutscher Chemiker in der britischen Zone vom 1.—4. September in Hannover, Hoffmann. T. **111**, 126
Bericht über die Tagung der Gruppe Kunststoffchemie im Verein Deutscher Chemiker in Leverkusen am 19. Oktober 1948, Müller. T. **111**, 131
Biophysikalische Arbeitstagung in Mosbach vom 5.—8. April 1948, Münster. T. **111**, 60, 62
47. Hauptversammlung der Deutschen Bunsen-Gesellschaft in Stuttgart vom 7.—10. Oktober 1948, Müller. T. **111**, 128

Tannin, Mikroverfahren zur Bestimmung von —, Nierenstein. R. **110**, 48
Temperatur, der Mechanismus von Schädigung und Tod durch niedrige —, Luyet und Gehenio. R. **111**, 140
Textilfabrikation, über den Einfluß atmosphärischer Störungen in der —, Strang. R. **110**, 149
Theoretische Physik, Einführung in die —, Hund. B. **111**, 134
Thrombose und ihre Behandlung mit Heparin, Seitz. R. **110**, 143
Transpiration, die kutikuläre —, Gäumann. R. **111**, 137
Trypanblau, Liesegang. R. **110**, 150
Typhusbakteriophagen, die Größe von — nach der Filtrationsendpunktbestimmung und dem elektronenmikroskopischen Bild, Ruska und Menze. O. **110**, 103

Übermikroskop, über die Intensitätsverhältnisse am —, I. II. III. IV., v. Borries. R. **110**, 51, 52, 52, 53
Übermikroskopische Reliefdarstellung durch Präge- und Doppelschichtabdrucke, Hunger und Seeliger. R. **110**, 141
Ulkuskrankheiten, über die Ursachen der —, Glatzel. R. **110**, 144
Uratzylinder im Harnsediment, Lammerich. R. **110**, 144
Vinidur-Rohrleitungen und ihre Verlegung, Henning. R. **111**, 144
Vinylharze, spanloses Formen von —, Römer. R. **110**, 54
Virus, die Denaturierung des Tabakmosaik- —, Lauffer und Stanley. R. **110**, 139
— über die Elementarkörper des — der Bronchopneumonie der Maus, Ruska. R. **110**, 49
— Sedimentation des Polyomyelitis- — durch Zentrifugation, Silverberg. R. **111**, 140
Virusgrippe-Adsorbatimpfstoff, Herzberg. R. **110**, 144
Viruslösungen, der Einfluß der Zerschäumung von Tabakmosaik- — auf die Länge der Virusmoleküle, Ruska. O. **110**, 97
Viskosität und Konstitution, Schulz. R. **110**, 46
Viskoseverfahren, Beiträge zur Kenntnis des — unter besonderer Berücksichtigung der Filtrierbarkeit der Viskose, Schoeller. R. **110**, 151
Wasser-Um-und-Aufhärtung, der Einfluß der — auf den Kochprozeß, Groeck. R. **110**, 149
Weizenproteinase, die proteolytische Kraft des Weizens und Charakterisierung der — im Lichte der chemischen Mehlbehandlung, Diedering. R. **110**, 54
Werkstoffprüfung, Handbuch der —, Korn und Burgstaller. B. **111**, 133
Wollfett, Wasserfreies — in der Pillenmasse, Mussgnug. R. **110**, 149

Z, siehe auch bei C.
Zellatmung, mathematische Biophysik der —. II., Landahl. R. **111**, 138
Zelle, eine Analyse der Gestalten einer — während der Teilung mit besonderer Berücksichtigung der Rolle der Oberflächenspannung, Landahl. R. **111**, 218
Zelleinschnürung, die Dynamik der — während der Teilung, Rashevsky. R. **111**, 140
Zellpolarität und Selbstregulation, weitere Beiträge zur Theorie der —, Rashevsky. R. **111**, 68
Zellstoff, Mangangehalt und dessen Einfluß auf die Vorreife bei der Viskoseherstellung, Wultsch. R. **110**, 248
Zellteilung, eine mathematische Analyse der Verlängerung und Einschnürung bei der Teilung der Zelle, Landahl. R. **111**, 140
Zellulose, über die Raumverhältnisse im System Zellulose-Wasser und über die Packungsdichte der — fasern, Hermans, Vermass und Hermans. R. **111**, 67
— zur Kenntnis der Xanthogenierung von —, Lauer, Jaks und Skark. O. **110**, 26
Zellulosen, Entstehung und Eigenschaften von oxydierten —, Unruh und Kenyon. R. **110**, 149
Zellulosefasern; eine röntgenographische Methode zur Bestimmung des Verhältnisses von kristalliner und amorpher Substanz in —, Kast und Flaschner. O. **111**, 6; Berichtigung: **111**, 132
— Orientierung und Festigkeit von —, Kast, Flaschner und Winkler. O. **111**, 1
Zellulosemoleküle, über die Lagerung der Lockerstellen von — in der Faser, Husemann und Carnap. R. **111**, 140
— über eine langperiodische Struktur der — und der aus Zellulose aufgebauten Pflanzenfasern, Schulz und Husemann. R. **110**, 138
Zellwollarten, Verhalten verschiedener — gegen die Formalisierungsreaktion, Richter. R. **110**, 149
Zinkoxydschichten, über die Farbe anodisch erzeugter —, Huber. R. **110**, 48
Zuckerlösungen, über die Kolloide in technischen — Gundermann. O. **111**, 111
Zuckerverbrauch, über die Geschwindigkeit des — durch Streptokokken in frischen und regenerierten Nährböden, Dambovicеanu, Roth und Angelescu. R. **111**, 139
Zwischenmolekulare Kräfte, und das mechanische Verhalten von Hochpolymeren. Mark. R. **110**, 152

Für die Schriftleitung verantwortlich: Professor Dr. Lothar Hock, (16) Marburg/Lahn und Doz. Dr. F. H. Müller, Marburg/Lahn
Anzeigenverwaltung: Otto Specht, Frankfurt a. M.-Eschersheim, Häberlinstraße 45
Verlag von Dr. Dietrich Steinkopff, Frankfurt a. M.-Griesheim, Einbaumstraße 2 — Lizenz Nr. US-W-2040
Satz und Druck bei Carl Winter, Darmstadt

Soweit die Lagerbestände noch ausreichen, kann sofort geliefert werden:

Technische Fortschrittsberichte

Fortschritte der chem. Technologie in Einzeldarstellungen · Band 48

Entfärbungs- und Klärmittel

Von Dr. W. R. Aehnelt – Frankfurt a. M.

XII/250 Seiten mit 39 Abb. geb. DM 14,–, brosch. DM 13,–

Aus dem Inhalt: I. Allgemeiner Teil — II. Spezieller Teil: Einteilung der Entfärbungs- und Klärmittel — Herstellung der Entfärbungs- und Klärmittel — Kennzeichnung der Entfärbungs- und Klärmittel — Anwendung der Entfärbungs- und Klärmittel — Abtrennung der Entfärbungs- und Klärmittel — Methoden zur Beurteilung des Effektes und Bewertung von Klär- und Entfärbungsmittel — III. Sondergebiete der Anwendung — IV. Wiederbelebung von Adsorptionsmitteln

---

Technische Fortschrittsberichte

Fortschritte der chem. Technologie in Einzeldarstellungen · Band 49

Adsorption von Gasen und Dämpfen

Von Dr. K. Bratzler – Frankfurt a. M.

VIII/218 Seiten mit 97 Abb. geb. DM 14,–, brosch. 13,–

Aus dem Inhalt: Allgemeiner Teil — I. Die theoretischen Grundlagen der Adsorption — Spezieller Teil — II. Herstellung und Untersuchung speziell für die Gas- und Dämpfeadsorptionstechnik geeigneter Adsorptionsmittel — III. Die Adsorption im Laboratorium — IV. Die Adsorption in der Technik

---

Wissenschaftliche Forschungsberichte

Naturwissenschaftliche Reihe · Band 9

Kolloide in der Technik

Von R. E. Liesegang †

2., völlig neu bearbeitete Auflage,

VIII/123 Seiten · Preis gebunden DM 4,70

Aus dem Inhalt: Leim und Gelatine — Leder — Kunststoffe — Zellstoff und Papier — Textil-Industrie — Anstrich-Technik — Bitumen zu Straßenbau — Schmiermittel — Reinigungsmittel — Glas, Keramik — Metalle — Photographie — Nahrungsmittel-Technik

---

Verlag von Theodor Steinkopff Dresden und Leipzig

Auslieferung für die Westzonen: Dr. Dietrich Steinkopff Verlag · Frankfurt am Main

Anfangs 1949 erscheint

Die Thermodynamik des Wärme- und Stoffaustausches in der Verfahrenstechnik

Von

Dr.-Ing. Werner Matz, Frankfurt am Main-Höchst

Etwa XVI und 360 Seiten, mit 114 Abbildungen

Aus dem Inhalt:

I. Allgemeine Grundlagen: Betrachtungsweisen und Darstellungsarten — Zustände und Eigenschaften der Stoffe — Der erste Hauptsatz und die Energie — Der zweite Hauptsatz und die Entropie — Der Gleichgewichtszustand — Das allgemeine Ähnlichkeitsprinzip beim Wärme- und Stoffaustausch — **II. Der Wärme- und Stoffaustausch im Gegenstrom zwischen zwei Phasen** — Das harmonische Poldreieck — Der Wärmeaustauscher — Wärmeaustausch durch Blasen — Anheiz- und Abkühlvorgänge bei Gefäßen — Der Stoffaustausch im Gegenstrom — Ähnlichkeit zwischen Reibung, Wärme- und Stoffaustausch — **III. Wärme- und Stoffaustausch zwischen Dampf- und Flüssigkeit bei einheitlichen Stoffen** — Verdampfungsvorgang — Dampf-Luftgemische — **IV. Wärme- und Stoffaustausch bei der Destillation** — Darstellungsweise der Gemischzusammensetzung — Gleichgewicht zwischen Dampf und Flüssigkeit — Die Wärme- und Stoffbewegung bei der Destillation — **V. Wärme- und Stoffaustausch bei der Adsorption** — Allgemeines über Adsorption — Die theoretischen Grundlagen — Die industrielle Ausnutzung der Adsorption — **VI. Wärme- und Stoffaustausch bei der Absorption** — Allgemeines über Absorption — Die theoretischen Grundlagen der Absorption — Die industrielle Ausnutzung der Absorption — **VII. Wärme- und Stoffaustausch bei der Extraktion** — Allgemeine Begriffe und Vergleich mit der Destillation — Theoretische Grundlagen — Die industrielle Anwendung der Extraktion — **Anhang** — Thermodynamische Kreisprozesse in vektoranalytischer Behandlung — Vektoranalytische Grundlagen — Die mechanischen und thermodynamischen Kreisprozesse — **Schrifttum** — **Sachregister.**

Das Buch ist aus der Praxis heraus entstanden und soll dem Ingenieur, dem Chemieingenieur, dem Betriebschemiker und dem Apparatebauer die zum Verständnis des Wärme- und Stoffaustausches erforderlichen wissenschaftlichen Grundlagen vermitteln

VERLAG DR. DIETRICH STEINKOPFF • FRANKFURT AM MAIN

Kolloid-Fibel

für Mediziner

Von R. E. Liesegang†

3., völlig neubearbeitete Auflage, 32 Seiten

Preis: broschiert DM 1,—

Verlag von Theodor Steinkopff Dresden und Leipzig

Auslieferung für die Westzonen:

Dr. Dietrich Steinkopff Verlag Frankfurt am Main

Soeben erschien:

Anweisungen zum physikalischen Anfänger-Praktikum

von **Professor Dr. M. Czerny**, Direktor des Physikalischen Instituts der Universität Frankfurt a. M. unter Mitarbeit von **Dr. H. Müser**, Wiss. Assistent am Physikalischen Institut der Univ. Frankfurt a. M.

VIII./114 Seiten. 63 Abbildungen, broschiert DM 8,—

Verlag Dr. Dietrich Steinkopff

Frankfurt am Main